

Hydrotalcite als neuartige Treibmittel für Polyethylenschäume

Hydrotalcites as novel blowing agents for polyethylene foams



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
Der Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Lisa Werne, M.Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Rehahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Pfaendner

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung: 26. September 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2019

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-92983

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/9298>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Oktober 2015 bis Oktober 2018 am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (LBF) durchgeführt.



Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form einer Patentanmeldung veröffentlicht.

EP 19175581

Verfahren zur Herstellung eines Polymerschaumes

21.05.19^[1]

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf verschiedenste Weise unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Rudolf Pfaendner und Frau Dr. Elke Metzsch-Zilligen für die Möglichkeit der Bearbeitung eines äußerst interessanten Themas, sowie die hervorragende Betreuung dieser Doktorarbeit. Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dr. Rehahn, meinem betreuenden Professor an der TU Darmstadt, danken, da er mir ermöglicht hat meine Promotionsarbeit am Fraunhofer LBF unter dem Schirm der TU Darmstadt zu erstellen.

Der Firma Nabaltec AG und vor allem Herrn Dr. Sauerwein und Frau Dr. Neumeister danke ich für die erstklassige Kooperation und die Finanzierung des Forschungsprojektes. Außerdem möchte ich mich bei Frau Neumeister für die Bestimmung der Oberfläche und des Kohlenstoffgehalts der verwendeten Füllstoffe bedanken.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer LBF, die mich bei meiner Promotion durch fachlichen Austausch, zahlreichen Tipps und Anregungen oder einfach nur durch zuhören beim Gedanken sortieren unterstützt haben. Neben der Gruppe Additivierung waren dies insbesondere Franziska Kirsch, Wilfried Kolodziej, Patrick Siegmayer, Gregor Rekus und Alexandra Kreickenbaum.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich mich noch bei Robert Kranich, Daniel Kaiser und meinem Bruder Clemens bedanken.

Bei Caro, Vali, Martin, Sven, Molly und Fiona möchte ich mich für die so wichtige Ablenkung vom Alltagstrott und das Aufmuntern während des Endspurts bedanken.

Ein ganz großes Dankeschön gilt meinen Eltern und meinen Brüdern, für die Unterstützung und den Rückhalt, den ihr mir gebt.

Mein herzlichster Dank gilt Sebastian. Ohne deine aufmunternden Worte, das Verständnis und deine Geduld trotz der Entfernung wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1.....Einleitung	1
2.....Theoretischer Hintergrund zum Schäumen von Thermoplasten	2
2.1. Polymerschäume	2
2.1.1. Charakteristika der Schaumbildung	3
2.1.2. Zellnukleierung	4
2.1.3. Zellwachstum	5
2.1.4. Zellstabilisierung	6
2.2. Polyolefine als Matrixmaterial	9
2.3. Treibmittel	15
2.3.1. Physikalische Treibmittel	15
2.3.2. Chemische Treibmittel	20
2.3.3. Alternative Treibmittelsysteme	25
2.4. Weitere Zusätze zur Verbesserung der Zellbildung	28
2.5. Hydrotalcite: Struktur und Eigenschaften	33
3.....Aufgabenstellung	39
4.....Ergebnisse und Diskussion	42
4.1. Vergleich zwischen Magnesium- und Calciumhydrotalcit	42
4.1.1. Thermogravimetrische Eigenschaften zweier ausgewählter Hydrotalcite	42
4.1.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen	43
4.1.2.1. Dichte und Zellmorphologie	43
4.1.2.2. Zugdehnungsverhalten	52
4.1.3. Zusammenfassung und Fazit des Vergleichs zweier Hydrotalcite	55
4.2. Physikalische und chemische Variation der Füllstoffeigenschaften	57
4.2.1. Partikelgröße	57
4.2.1.1. Eigenschaften zweier Calciumhydrotalcite mit unterschiedlicher Mahlung	57
4.2.1.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen	59
4.2.1.2.1. Dichte und Zellmorphologie	59
4.2.1.2.2. Zugdehnungsverhalten	63
4.2.1.3. Zusammenfassung und Fazit zum Vergleich zweier Partikelgrößen	65
4.2.2. Zwischenschichtmodifizierung von Hydrotalciten	66

4.2.2.1. Durchführung und Ergebnisse der Zwischenschichtmodifizierung	66
4.2.2.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen	75
4.2.2.3. Zusammenfassung und Fazit der Zwischenschichtmodifizierung	81
4.2.3. Oberflächenmodifizierung	82
4.2.3.1. Füllstoffeigenschaften nach Oberflächenmodifizierung	82
4.2.3.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen	83
4.2.3.2.1. Dichte und Zellmorphologie	83
4.2.3.2.2. Zugdehnungsverhalten	87
4.2.3.3. Zusammenfassung und Fazit der Oberflächenmodifizierung	89
4.3. Zugabe von Phasenvermittlern	91
4.3.1. Eigenschaften der Phasenvermittler	91
4.3.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen	94
4.3.2.1. Dichte und Zellmorphologie	94
4.3.2.2. Zugdehnungsverhalten	112
4.3.3. Untersuchung der Additivwirkweise	116
4.3.4. Zusammenfassung und Fazit der Zugabe von Phasenvermittlern	121
5.....Zusammenfassung	122
6.....Ausblick	124
7.....Experimenteller Teil	126
7.1. Verwendete Substanzen	126
7.2. Modifizierung von Hydrotalciten	127
7.3. Compoundierung	128
7.4. Analytische Methoden und Probenprüfung	128
7.4.1. Thermogravimetrische Analyse	128
7.4.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	129
7.4.3. Oberflächenbestimmung	129
7.4.4. Bestimmung der Kohlenstoffmenge	129
7.4.5. Dichtebestimmung	129
7.4.6. Lichtmikroskopie	129
7.4.7. Rasterelektronenmikroskopie	130
7.4.8. Bestimmung der Zugeigenschaften	130
8.....Literaturverzeichnis	I

Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure
aq.	In Wasser gelöst
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CaH	Calciumhydrotalcit
C _{anorg.}	Anorganischer Kohlenstoff
C _{ges.}	gesamte Kohlenstoffmenge
C _{org.}	Organischer Kohlenstoff
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimetry</i>)
f	Fein (Bezeichnung für Partikelgröße) bzw. gemahlen
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
g	Grob (Bezeichnung für Partikelgröße) bzw. ungemahlen
HDPE	<i>high density</i> Polyethylene
H-FCKW	„Teilhalogenierte“ Fluorchlorkohlenwasserstoff
LDH	<i>Layered Double Hydroxide</i>
LDPE	<i>low density</i> Polyethylen
LLDPE	<i>linear low density</i> Polyethylen
m	modifiziert (mit Stearinsäure)
M	Metall
M _n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MAH	Maleinsäureanhydrid
MgH	Magnesiumhydrotalcit
PE	Polyethylen
PEBA	Ethylenbutylacrylatcopolymer
PP	Polypropylen
SDS	Natriumdodecylsulfat
T _{95%} -Wert	Temperatur bei 95 % Massenerhalt
TC	Gesamter Kohlenstoff (<i>total carbon</i>)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (<i>total inorganic carbon</i>)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (<i>total organic carbon</i>)
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

Formelsymbole

Variable	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ²
d	Abstand	m
d(50)	Mittlerer Partikeldurchmesser, bei 50 % des Partikelvolumens	m
E _t	Elastizitätsmodul	MPa
f	Geometriefaktor	-
G	Auftrieb	g
m	Masse	g
M	Molare Masse	g/mol
n	Natürliche Zahl/Beugungsordnung	-
n _s	Schneckendrehzahl	rpm
R _{cr}	Kritischer Radius	m
U	Elektrische Spannung	V
V	Volumen	m ³ oder l
W	Gewicht	g
β	Halber Winkel der konischen Vertiefung	°
ΔG _{het}	Gibbs-Energie für heterogene Zellnukleierung	J
ΔG _{hom}	Gibbs-Energie für homogene Zellnukleierung	J
ΔP	Druckunterschied zwischen Zelle und Schmelze	Pa
ε	Zugdehnung	%
ε _B	Bruchdehnung	%
θ	Beugungswinkel	°
Θ	Kontaktwinkel	°
Λ	Wellenlänge	pm
ρ	Dichte	g/cm ³
σ	Zugspannung	MPa
σ _{lg}	Oberflächenspannung an der Grenzfläche Polymer-Zelle	kg/s ²
σ _m	Zugfestigkeit	MPa
σ _{sg}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Zelle	kg/s ²
σ _{sl}	Oberflächenenergie zwischen Festkörper und Schmelze	kg/s ²

1. Einleitung

Geschäumte Polymere, also Kunststoffe mit Gaszellen, haben im Vergleich zu Werkstoffen aus Vollmaterial einige Vorteile. Neben ihrer reduzierten Dichte sind auch ihre Isolation gegenüber Schall, Temperatur und Stößen sowie ihre dielektrischen Eigenschaften hervorzuheben.^[2,3]

Eingesetzt werden Polymerschäume heutzutage in vielen Bereichen, unter anderem in Möbeln, für Lebensmittelverpackungen, im Bau, bei Medizinanwendungen, in Sportartikel, in Automobilen, bei Elektronik, in Luft- und Raumfahrt. In Deutschland werden rund 2 Millionen Tonnen Schaumstoffe pro Jahr verarbeitet (Stand 2011). Davon entfallen ca. 5 % auf Polyethylen- und Polypropylenschäume.^[4]

Geschichtlich sind geschäumte Polymere seit rund einhundert Jahren bekannt. Zunächst konnten nur Elastomere geschäumt werden. Seit den 1930ern existieren auch geschäumte Thermoplaste wie Polyethylen oder Polystyrol.^[5,6] Die Herstellung erfolgte zunächst nur diskontinuierlich im Batchverfahren, bis in den 1950ern auch kontinuierliche Verfahren, mit Plastifiziereinheiten, entwickelt wurden.^[6,7] Während bis in die 1980er FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) in vielen Bereichen als Treibmittel verwendet wurden, mussten diese in den Folgejahren durch weniger klima- und ozonschädliche Substanzen ersetzt werden.^[8] Heutzutage werden zwei Klassen von Treibmitteln eingesetzt. Zum einen physikalische Treibmittel, bei denen die Substanzen direkt in flüssiger oder gasförmiger Form unter teils hohen Drücken in die Schmelze eingebracht werden, und chemische Treibmittel, bei denen das Treibgas durch eine chemische Reaktion während der Verarbeitung entsteht. Bei den physikalischen dominieren Kohlenstoffdioxid und Stickstoff, trotz schlechter Löslichkeiten in der Polymerschmelze. Das am häufigsten eingesetzte chemische Treibmittel ist Azodicarbonsäurediamid mit einem Marktvolumen von 85-90 %. Bei einem möglichen Zerfallsprodukt besteht ein Verdacht auf Kanzerogenität, daher ist es in der EU seit 2005 bei Anwendungen mit Lebensmittelkontakt verboten.^[3,8-10]

Die hohen Drücke, die für die Verwendung der physikalischen Treibmittel nötig sind, stellen hohe Ansprüche an die Verarbeitungseinheiten. Dies und die gesundheitsschädlichen Wirkungen, welche einige chemischen Treibmittel aufweisen, bedingen, dass in Zukunft neuartige Treibmittelsysteme benötigt werden. Weiterer Forschungsbedarf besteht auch bei den verwendeten Polymeren. Nicht alle Polymere lassen sich gleich gut schäumen, vor allem die nur gering bis nicht verzweigten Polyolefine, Polypropylen, *high density* (HDPE) und *linear low density* Polyethylen (LLDPE) sind ohne Modifizierungen der Kettenstruktur nur schlecht schäumbar.^[11,12]

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Verwendung von Hydrotalciten als kombiniertes Treib- und Nukleierungsmittel in unvernetztem LLDPE. Hydrotalcite sind als wasserhaltiges Schichtmineral toxikologisch unbedenklich und stellen keine hohen Ansprüche an die Verarbeitungseinheiten. Dabei sollen Grundlagen der Materialauswahl und Einflussparameter wie Teilchengröße, Oberflächenpolarität und die Wechselwirkung mit Phasenvermittlern untersucht werden.

2. Theoretischer Hintergrund zum Schäumen von Thermoplasten

2.1. Polymerschäume

Ein Polymerschäum ist ein Kunststoff, dessen Dichte durch zahlreiche, in seiner Masse verteilte Hohlräume verringert wird. Diese Hohlräume, Zellen genannt, können entweder jeweils komplett von einer Wand umgeben oder mit Nachbarzellen oder der Umgebung verbunden sein. Erstere werden als geschlossene Zellen, letztere als offene Zellen bezeichnet.^[13]

Neben Schäumen, die hauptsächlich eine Zellart enthalten, gibt es auch gemischtzellige Schäume. Die Zellen selbst können in unterschiedlicher Größe und Anzahl vorliegen, wobei meist nicht die Zellanzahl, sondern die Zelldichte eines Stoffes betrachtet wird. Dabei handelt es sich um die Zellanzahl in einem definierten Volumen. Die Zellgröße, -art und -dichte beeinflussen maßgeblich die Schaumeigenschaften. So ist zum Beispiel die Durchlässigkeit von Gasen oder Flüssigkeiten durch Schäume mit offenen Zellen größer als bei Schäumen mit geschlossenen Zellen. Zur Klassifizierung eines Polymerschäumens können die Zelleigenschaften, der Herstellungsprozess oder die Eigenschaften des Schaumes verwendet werden. Beispiele zur Klassifizierung werden in Tabelle 1 aufgeführt.^[2,5,14]

Tabelle 1: Klassifizierung von Polymerschäumen.^[2,5,14]

Eigenschaft	Klassifizierung
Herstellungsprozess	<ul style="list-style-type: none">- Extrusionsschaum- Spritzgegossener Schaum- Integralschaum- Partikelschaum- Reaktionsschaum
Chemische Struktur der Matrix	<ul style="list-style-type: none">- unvernetzt- vernetzt
Zellstruktur	<ul style="list-style-type: none">- offenzellig- geschlossenzellig- gemischtzellig
Zellgröße und Zelldichte	<ul style="list-style-type: none">- mikrozellulär ($< 10 \mu\text{m}$; $> 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)- feinzellig ($10\text{-}100 \mu\text{m}$; $10^6\text{-}10^9 \text{ cm}^{-3}$)- konventionell ($> 100 \mu\text{m}$; $< 10^6 \text{ cm}^{-3}$)
Dichte	<ul style="list-style-type: none">- sehr leicht ($< 0,05 \text{ g/cm}^3$)- leicht ($0,05\text{-}0,2 \text{ g/cm}^3$)- mittel ($0,2\text{-}0,5 \text{ g/cm}^3$)- schwer ($> 0,5 \text{ g/cm}^3$)
Steifigkeit	<ul style="list-style-type: none">- Hartschaum (E-Modul $> 700 \text{ MPa}$)- Halbhartschaum ($70\text{-}700 \text{ MPa}$)- Weichschaum ($< 70 \text{ MPa}$)- Viskoelastischer Schaum

Von den verschiedenen Herstellungsprozessen ist für die folgende Arbeit nur das Extrusionsschäumen von Bedeutung, auf welches im Folgenden näher eingegangen wird. Bei diesem handelt es sich um ein kontinuierliches Verfahren, bei dem unter anderem geschäumte Rohre, Membranen, Kabelummantelungen und Platten hergestellt werden können.

2.1.1. Charakteristika der Schaumbildung

Der Prozess des Extrusionsschäumens beginnt mit einem Treibgas und einem Matrixpolymer. Diese werden im Extruder gemischt. Dabei entsteht zunächst eine zweiphasige Mischung, welche durch weiteres distributives Mischen und Dispergieren zu einer einphasigen Polymer/Gas-Lösung geknetet wird. Beim Verlassen des Extruders erfährt das Extrudat einen rapiden Druckabfall, was die Zellkeimbildung und das Zellwachstum auslösen. Durch das Abkühlen der Polymerschmelze werden die Zellen stabilisiert (Abbildung 1).^[15]

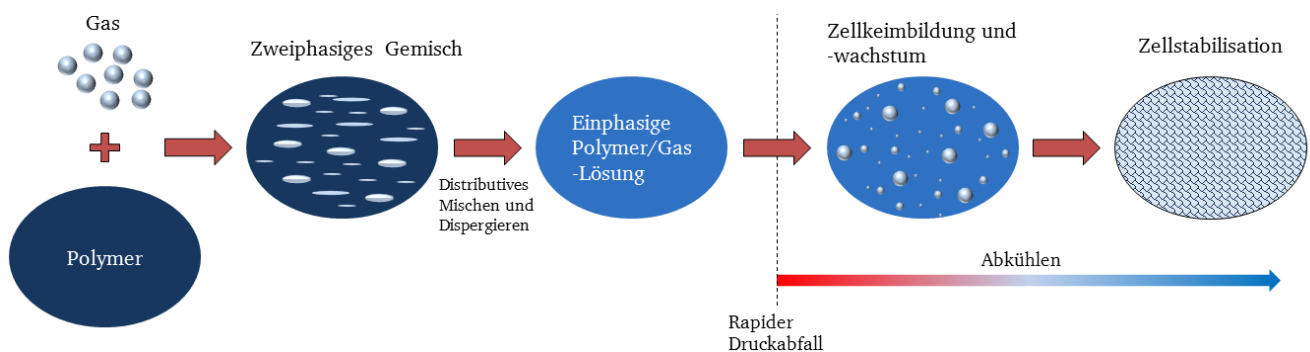


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Veränderung des Polymer-Gas-Systems während des thermoplastischen Extrusionsschäumens.^[15]

In vielen Fällen wird ein geschäumtes Polymer angestrebt, bei dem die Zellgrößenverteilung eng und die Zellenverteilung über das Material homogen ist. Um dies zu ermöglichen, sollte im Extruder kurz vor der Düse eine homogene einphasige Polymer/Gas-Lösung vorliegen. Beim Austritt der Polymerschmelze aus dem Extruder sind die Abkühlrate und der Druckunterschied, den das Material erfährt, für die Zellbildung von Bedeutung.

Wenn im Extruder das Gas nicht vollständig im Polymer gelöst ist, so wirkt auch dieses Gas als Keim für das Zellwachstum. Während des Zellwachstums wachsen die Zellen aus nicht gelöstem Gas und die neu gebildeten Zellen parallel nebeneinander an. Da sie allerdings zu Beginn unterschiedlich groß sind, wird ein Produkt mit einer breiten Zellgrößenverteilung erhalten. Auch Temperaturunterschiede können zu Fehlstellen oder breiten Zellgrößenverteilungen führen. Fehlstellen sind in diesem Fall inhomogene Zellverteilungen oder Risse im Material. Um dies zu vermeiden, sind zum einen eine gute mechanische Durchmischung der Schmelze, zum anderen eine schnelle Diffusion sowie eine möglichst große

Löslichkeit des Gases im Polymer nötig. Dabei hängt die mechanische Durchmischung vom Extrudertyp und –aufbau ab. Diffusion und Löslichkeit hingegen sind temperatur-, druck- und stoffabhängig. Eine Temperaturerhöhung führt dazu, dass sich die Löslichkeit verringert und die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht. Eine Druckerhöhung vergrößert beide. Stoffabhängige Parameter sind das Molekulargewicht und die Polarität des Gases und des Polymers, der Polymertyp, die Kristallinität des Polymers und die Art und Länge der Seitenketten.^[15–18]

Durch das Lösen des Gases weist die Polymer/Gas-Lösung eine deutlich niedrigere Viskosität als die entsprechende Polymerschmelze auf. Dies wird mit einem Anlagern der Gasmoleküle an die Polymerketten und einer damit verbundenen besseren Beweglichkeit der Ketten erklärt.^[19,20]

2.1.2. Zellnukleierung

Die Zellbildung erfolgt, sobald die homogene Polymer/Gas-Lösung aus ihrem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht wird. Dies kann durch Drucksenkung oder Temperaturerhöhung ausgelöst werden. Bei der Schaumextrusion beginnt die Zellbildung mit dem Druckabfall beim Verlassen des Extruders. Hierbei entstehen zunächst Zellkeime, welche wachsen und anschließend, um einen Schaum zu erhalten, stabilisiert werden müssen.^[21]

Die Zellkeimbildung kann, wie bei anderen Nukleierungen, homogen, heterogen oder als Kombination aus beiden Mechanismen ablaufen. Bei der homogenen Keimbildung erfolgt die Zellnukleierung aus der homogenen Lösung ohne Grenzflächen. Liegen Feststoffe oder nicht gelöste Flüssigkeiten oder Gase in der Schmelze vor, werden an diesen bevorzugt Zellen gebildet. Dies wird als heterogene Keimbildung bezeichnet und führt, beim Vorhandensein ausreichend vieler Keimbildner, zu kleineren Zellen, da bei gleicher Gasmenge mehr Zellen gebildet werden. Real liegt statt der homogenen meist eine Kombination aus heterogener und homogener Keimbildung vor, weil auch Verunreinigungen in fester oder flüssiger Form, Mikrodefekte aufgrund von thermischer Fluktuation^[22] oder Grenzflächen zwischen amorphen und kristallinen Bereichen als heterogene Nukleierungskeime wirken.^[19,21,23,24]

Die Keimbildung kann durch größeren Druckabfall, einer Erhöhung der Gaskonzentration oder einer niedrigen Oberflächenspannung der Polymerschmelze beschleunigt werden.^[19,21,23]

Sobald ein Zellkeim den kritischen Radius (R_{cr}) erreicht hat, kann er weiterwachsen, kleinere Keime kollabieren durch die Oberflächenspannung. Das enthaltene Gas geht wieder in Lösung.^[15] Der kritische Radius kann nach Formel 1^[25] berechnet werden und liegt oft im Bereich von 200 bis 400 nm. Er ist abhängig von dem Druckunterschied zwischen Zelle und Umgebung (ΔP) sowie der Oberflächenspannung zwischen Zelle und umgebender Schmelze (σ_g).^[15,26]

$$R_{cr} = \frac{-2\sigma_g}{\Delta P} \quad 1$$

In Abbildung 2 werden die Energieniveaus für homogene und heterogene Nukleierung in Abhängigkeit vom Zellradius aufgetragen. Da die heterogene Nukleierung energetisch günstiger ist, findet sie beim Vorhandensein von Keimbildnern bevorzugt statt. Der kritische Radius existiert unabhängig von der Art der Keimbildung.^[15,19,24]

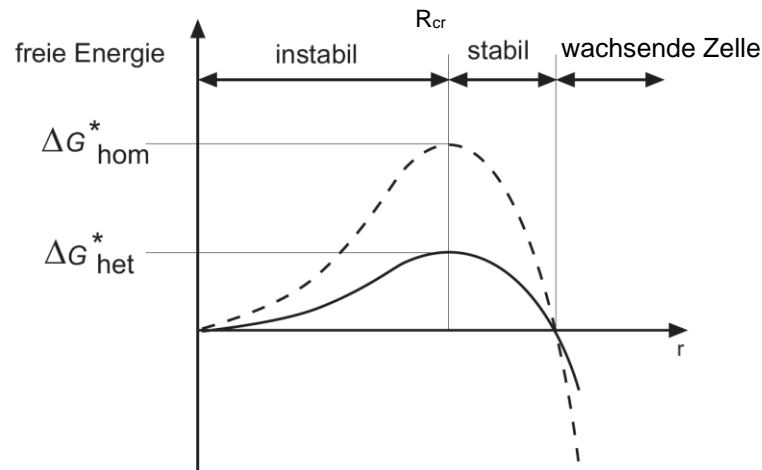


Abbildung 2: Schematische Darstellung der freien Energie von homogener und heterogener Nukleierung in Abhängigkeit vom Zellradius. ^[19,24]

2.1.3. Zellwachstum

Das Zellwachstum wird im Folgenden als vereinfachtes Modell dargestellt. Betrachtet wird eine einzelne Zelle in einer einphasigen Gas/Polymer-Lösung. Aus dieser Lösung diffundiert Gas aufgrund enthalpischer Effekte und durch den Druckunterschied zwischen gasförmiger und flüssiger Phase in die Zelle. Dabei entsteht das in Abbildung 3 gezeigte Konzentrationsgefälle. Direkt am Rand der Zelle ist die Gaskonzentration in der Schmelze gleich Null, nach außen hin steigt die Gaskonzentration an. Dieser Bereich, mit einer im Vergleich zur restlichen Lösung reduzierten Gaskonzentration wird als Schale bezeichnet. In diese diffundiert Gas von außen nach. Solange Gas nachdiffundiert kann die Zelle weiterwachsen.

Die Geschwindigkeit, mit der Zellen wachsen, ist unter anderem abhängig von der Viskosität der umgebenden Schmelze, der Gaskonzentration, der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases, der Oberflächenspannung der Zelle und dem Druck sowie der Temperatur des Systems. So werden beispielsweise in niederviskosen Systemen eher größere Zellen gebildet als in höher viskosen.^[15,19,27,28]

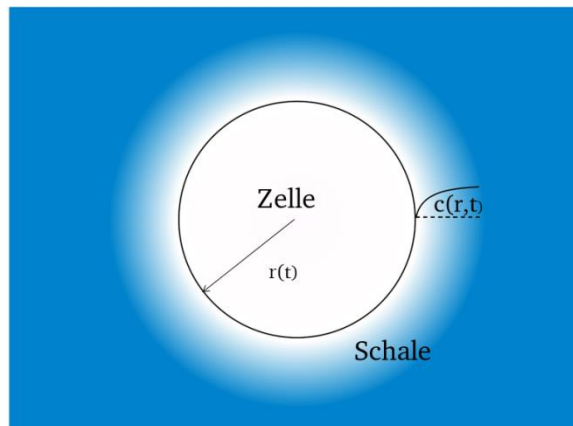


Abbildung 3: Schematische Darstellung zum Zellwachstum ,nach Mantey und Arefmanesh et al. [19,27]

2.1.4. Zellstabilisierung

Kommt eine kleinere Zelle in Kontakt mit einer größeren Zelle so diffundiert das Gas aus der kleineren in die größere Zelle, da der Innendruck in kleinen Zellen größer ist. Dieser Effekt ist unerwünscht, da dies zu inhomogenen und größeren Zellen führt.^[15,19] Diffundiert das Gas nicht aus einer Zelle in eine andere, kann bei zwei benachbarten Zellen, durch die biaxiale Dehnung, die Zellwand reißen. Verschmelzen die beiden Zellen anschließend, wird dies als Zellkoaleszenz bezeichnet. Dabei können je nach Viskosität der umgebenden Schmelze entweder eine größere rundliche Zelle oder Zellen mit einer unregelmäßigen Form entstehen. Dies führt zu Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und kann, wenn mit der Umgebung als zweite Zelle interagiert wird, zu Gasverlust und damit zu einer geringeren Expansionsrate führen. Die Zellkoaleszenz ist aufgrund der Verringerung der inneren Oberfläche energetisch günstig.^[29] Das Reißen der Zellwände wird nur bei der Herstellung von offenzelligen Schäumen genutzt. Wird kein offenzelliger Schaum gewünscht, ist es gegebenenfalls erforderlich, die Zellwände zu stabilisieren. Dies kann beispielsweise durch Vernetzungen des Polymers, Zugabe von Nanopartikeln, welche sich während dem Aufschäumungsprozess an den Zellwänden ausrichten,^[30] oder durch schnelleres Abkühlen und damit schnellere Erhöhung der Viskosität des Materials erfolgen. Auch Seitenketten des Polymers oder die Verwendung eines Polymerblends können Zellkoaleszenz verhindern.^[29] Eine inhomogene Temperaturverteilung der Polymerschmelze hingegen führt zu vermehrter Zellkoaleszenz.^[31]

Ein Kollabieren der Zellen tritt dann auf, wenn das Gas aus dem Polymer diffundiert, bevor die Zellwände ausreichend stabilisiert sind. Dieser Effekt ist durch die vollständige Separation von Polymer und Gas thermodynamisch günstig. Was bei der Bildung der einphasigen Polymer/Gas-Lösung noch erwünscht war, die schnelle Diffusion von Gasmolekülen im Polymer, wirkt sich nun negativ aus. Die Größe des Gasverlusts hängt auch von der Molekülgröße des Gases ab. Der Gasverlust ist somit bei Kohlenstoffdioxid größer als bei Alkanen wie Butan. Auch eine hohe Temperatur der Schmelze

begünstigt den Gasverlust. Eine niedrigere Materialtemperatur verringert zum einen die Gasdiffusion und erhöht zum anderen die Stabilität der Zellwände.^[29] Ein schnelles Abkühlen der Extrudatoberfläche kann den Gasverlust nach außen verringern und somit die Expansionsrate erhöhen.^[31]

Der Einfluss der Düsentemperatur als ein sehr wichtiger stoffunabhängiger Einflussfaktor auf den Schäumungsprozess wurde von Naguib et al.^[32] beispielhaft an einem langkettenverzweigten Polypropylen untersucht, welches mit Butan geschäumt wurde und 0,8 Gew-% Talk als Nukleierungsmittel enthält. Als Messgröße wird dabei die Expansionsrate verwendet. Diese ist das Verhältnis aus der Dicke des geschäumten Materials im Vergleich zu der Dicke des ungeschäumten Materials.

Bei zu niedrigen Temperaturen wird das Polymer so schnell fest, dass das in der Polymerschmelze gelöste Gas nicht vollständig in die Zellen diffundieren kann. Somit wird nur eine geringe Expansionsrate erreicht. Bei einer zu hohen Prozesstemperatur wird zunächst eine große Expansionsrate erhalten. Die Zellwände können durch große und schnelle Ausdehnung der Zellen dünner werden, was einerseits die Gasdiffusion zwischen den Zellen erleichtert und andererseits dazu führt, dass die Zellwände leichter reißen. Außerdem wird die Gasdiffusion bei steigenden Temperaturen beschleunigt, was einen höheren Gasverlust zur Folge haben kann. Dieser führt zu einem Schrumpfen der Zellen und bedingt, dass im festen Schaum nur relativ kleine Zellen vorhanden sind (Abbildung 4).

Durch ein sehr schnelles Abkühlen, nach dem Aufschäumen, kann dieses Problem umgangen werden. Ist dies nicht möglich wird für eine möglichst große Expansionsrate im festen Polymerschaum eine optimale Düsentemperatur benötigt. Dieser Einfluss der Düsentemperatur wird schematisch in Abbildung 5 dargestellt.^[15,32]

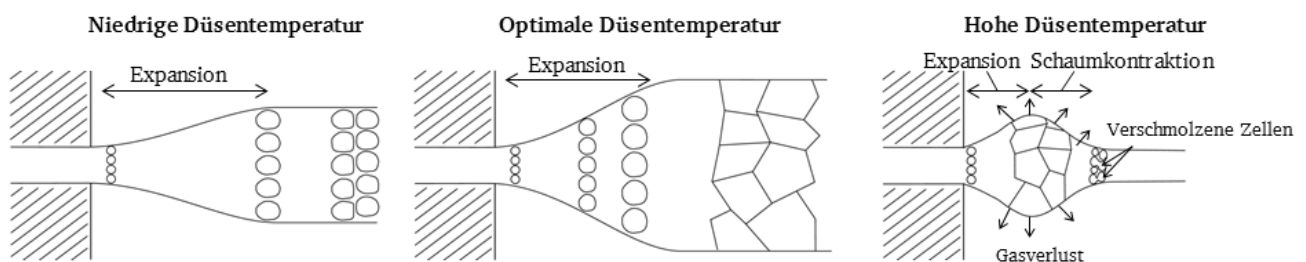


Abbildung 4: Einfluss der Kristallisation (zu niedrige Temperatur) bzw. des Gasverlustes (zu hohe Temperatur) auf die Schaumbildung im Vergleich zum Schäumen bei optimaler Temperatur nach Naguib et al.^[32]

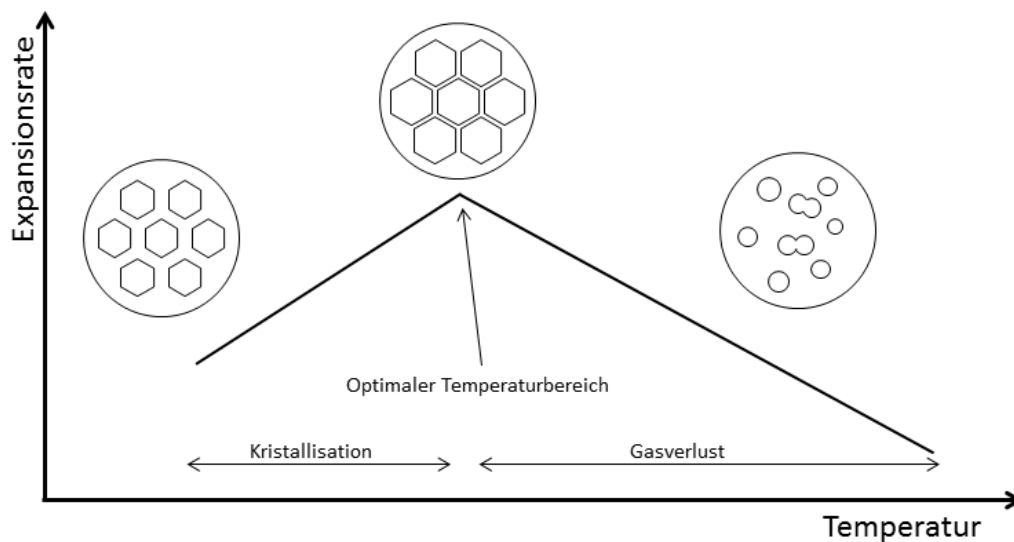


Abbildung 5: Einfluss der Temperatur auf die Expansionsrate. Bei niedrigeren Temperaturen überwiegt der Einfluss der Kristallisation bei höheren Temperaturen der Gasverluste auf die Expansionsrate nach Naguib et al.^[32].

Die maximal mögliche Expansionsrate und die Lage der optimalen Temperatur sind zum einen abhängig vom Gas/Polymer-System und zum anderen von der Gaskonzentration innerhalb eines Systems. Die Zelldichte wiederum wird von der Temperatur und der Gaskonzentration nur geringfügig beeinflusst, sondern vorgeblich von der Konzentration des Nukleierungsmittels. Das für das Zellwachstum wichtige Druckgefälle zwischen Düseninneren und Umgebung wird bei Naguib et al. nur indirekt über die Viskositätsänderung unterschiedlich gewählter Schmelzetemperaturen und Gasbeladungen beeinflusst. Beobachtet wurde, dass dies keinen Einfluss auf die Zelldichte hat.^[32]

Da weitere Autoren die hier für Polypropylen und Butan beschriebenen Einflüsse der Temperatur bei anderen Systemen beobachten, sind diese Erkenntnisse allgemein gültig.^[15,29]

Ein Schaum besteht wie bereits beschrieben aus dem Matrixpolymer, einem Gas und möglichen weiteren Zusätzen wie zum Beispiel Nukleierungsmitteln. In den folgenden Kapiteln wird auf diese Komponenten im Detail eingegangen. Als erstes werden in Kapitel 2.2 verschiedene Polyolefine als Matrixmaterial diskutiert. In Kapitel 2.3 die Möglichkeiten verschiedene Gase als Treibmittel dem Material zuzusetzen. Diese können direkt als Gas oder leichtflüchtige Flüssigkeit der Polymerschmelze zugegeben werden, Kapitel 2.3.1 Physikalische Treibmittel, oder die Gase können als Zersetzungs- bzw. Reaktionsprodukt in der Schmelze entstehen, Kapitel 2.3.2 Chemische Treibmittel.^[13] Im Anschluss in Kapitel 2.4 wird die Wirkweise von Nukleierungsmittel und anderen Additiven erläutert.

2.2. Polyolefine als Matrixmaterial

Weltweit sind ein Großteil der hergestellten thermoplastischen Schäume aus Polystyrol oder Polyethylen.^[33,34] Polystyrol ist ein amorphes Material mit einer hohen Schmelzfestigkeit. Polyethylen hingegen ist teilkristallin. Das Temperaturfenster für die Verarbeitung eines amorphen Polymers zu einem Schaum ist deutlich breiter als die eines teilkristallinen oder kristallinen Polymers (Abbildung 6). Somit ist die Herstellung eines Polystyrolschaums technisch einfacher als die eines Polyethylenschaums.^[33,35] Mit der Verwendung von Polystyrol als Matrixmaterial wird ein eher steifer Schaum erhalten und beim Einsatz von Polyolefinen ein eher flexibler Schaum, welcher eine hohe Zähigkeit und Chemikalienbeständigkeit aufweist.^[36]

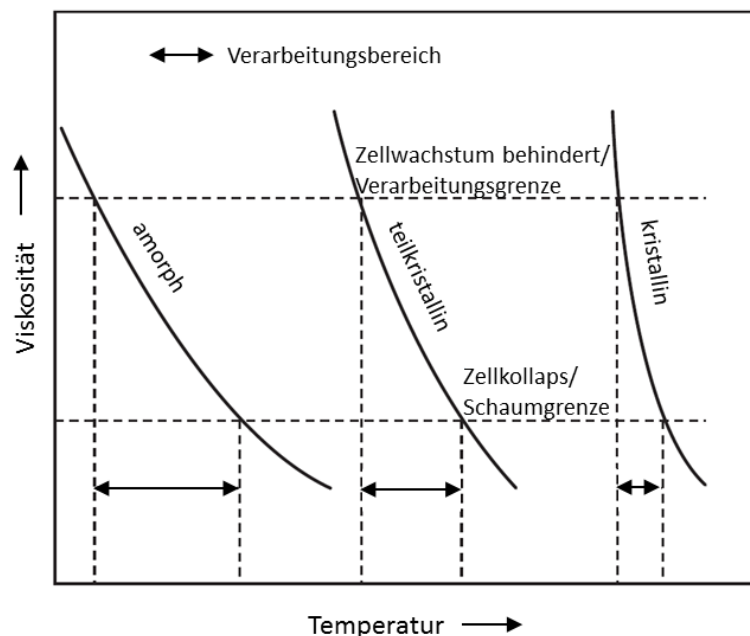


Abbildung 6: Verarbeitungsbereich für die Schaumextrusion von amorphen, teilkristallinen und kristallinen Materialien im Vergleich.^[37]

Die kristallinen Bereiche in teilkristallinen Polymeren können eine Zellnukleierung mit drei verschiedenen Mechanismen induzieren.^[15]

- **Verringerte Gaslöslichkeit:** Durch die verringerte Löslichkeit des Treibgases in den kristallinen Bereichen kommt es um diese in den angrenzenden amorphen Bereichen lokal zu einer höheren Gaskonzentration und damit schneller zu einer Übersättigung

- **Verringerte Kettenbeweglichkeit:** Teilweise in Kristallite eingebaute und zu Kristalliten benachbarte Polymerkette sind in ihrer Bewegung eingeschränkt. Dies kann zu Dehnspannungen führen, welche die Übersättigung weiter erhöhen.
- **Unterschiedliche mechanische Belastung:** Während des Aufschäumens wird die Polymerschmelze gedehnt und geschert. Die kristallinen Bereiche haben eine höhere Steifigkeit als die amorphen und schränken somit die Verformung ein. An den Grenzen zwischen den steifen Kristalliten und den beweglichen amorphen Anteilen sind lokal erhöhte Zugspannungen, welche die Übersättigung weiter erhöhen.

Durch kristalline Bereiche können hohe Zelldichten erhalten werden, sind diese allerdings zu groß oder zu häufig, erhöhen sie die Viskosität der Polymerschmelze und begrenzen so die Schaumausdehnung. Da zusätzlich keine Zellbildung aufgrund der geringen Gaslöslichkeit innerhalb der kristallinen Bereiche stattfinden kann, kann dies zu uneinheitlicher Zellgrößenverteilung führen. Eine gezielte Steuerung der Kristallitbildung kann die Vorteile z.B. als Keime bei der Zellnukleierung nutzen und deren Nachteile vermeiden.^[15]

Die verschiedenen Polyethylen- und Polypropylentypen können alle geschäumt werden. Bei Polypropylen ist es aufgrund seiner Schmelzeigenschaften schwierig, die Zellen zu stabilisieren. Durch die Entwicklung eines langkettenverzweigten Polypropylen konnte die Verarbeitung vereinfacht und die Schaumeigenschaften (Dichtereduktion, feinere und homogenere Zellverteilung) verbessert werden.^[5,38] Von den Polyethylenen ist LDPE (*low density Polyethylen*) am besten schäumbar. Allerdings sind die mechanischen Eigenschaften dieses Materials vergleichsweise schlecht.^[33] Auch HDPE (*high density Polyethylen*) und EVA (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer) werden zur Herstellung von Schäumen verwendet. LLDPE (*linear low density Polyethylen*), welches eine hohe Kristallinität und eine gute Schlagfestigkeit besitzt, hat eine geringe Schmelzfestigkeit und Schäumbarkeit.^[5,33,39]

Was eine gute Schäumbarkeit ausmacht, wird von verschiedenen Autoren unterschiedlich beschrieben. Beispielsweise beschreiben Laguna-Gutierrez et al., dass die Zellwände nicht dazu neigen dürfen, zu reißen.^[36] Xia et al. weist auf die Unterstützung der Matrix bei der Schaumbildung hin^[40] und Yu et al. gibt als quantifizierbaren Faktor die Expansionsrate an. Für Yu et al. ist die untere Grenze des Verarbeitungsfensters zum Schäumen die niedrigste Temperatur, mit der eine Expansionsrate von zwei erreicht wird und die obere Grenze die Temperatur, bei der aufgrund von Zellkollaps kein Schaum mehr erhalten wird. Für LLDPE wurde eine Breite des Fensters von 8 °C und für LDPE von mehr als 52 °C bestimmt. In Abbildung 7 werden beispielsweise die Ergebnisse der Messung von Yu et al. dargestellt. Die Experimente wurden in einem Batch-System durchgeführt. Interessant ist neben der

Prozessfenstergröße die viel größere Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur bei LLDPE im Vergleich zu LDPE.^[28] Yu et al. haben LLDPE unterhalb der Schmelztemperatur geschäumt, da sonst die Schmelzefestigkeit für die Bildung eines Schaumes zu gering war. LDPE konnte oberhalb der Schmelztemperatur geschäumt werden.^[28]

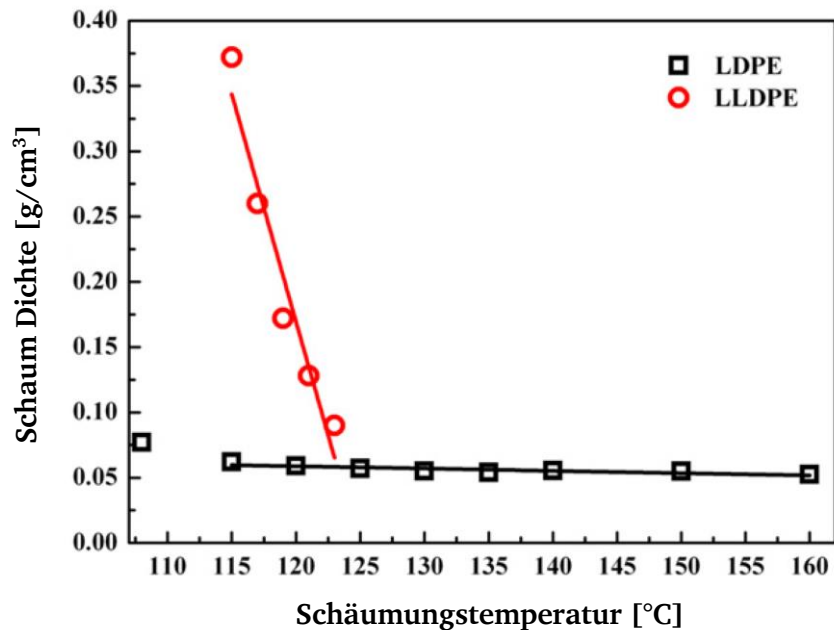


Abbildung 7: Der Verarbeitungsbereich für die Schaumbildung von LDPE und LLDPE bei einem Druck von 20 MPa und einer Sättigungszeit von 10 min, mit Genehmigung von Elsevier.^[28]

Vergleicht man die Struktur der verschiedenen Polyethylentypen (Abbildung 8) wird offensichtlich, warum diese Unterschiede im Schäumungsverhalten existieren. Die vielen langen Seitenketten des LDPE können leicht miteinander verhaken und somit interagieren. Dies führt dazu, dass das Material eine hohe Dehnviskosität aufweist und damit beim Zellwachstum die Zellwände besser stabilisiert werden als bei HDPE oder LLDPE.^[28] Dies ist der gleiche Effekt, der beim Schäumen von langkettenverzweigtem Polypropylen genutzt wird.^[38] Werden lineare Polymere zum Schäumen verwendet, reißen die Zellwände leichter. Der so hergestellte Schaum mit einem hohen Anteil an offenen Zellen kann in vielen Bereichen nicht eingesetzt werden. Er weist schlechte mechanischen Eigenschaften und eine geringe thermische Isolation auf, allerdings besitzt er dafür eine gute Schallabsorption.^[36,41]

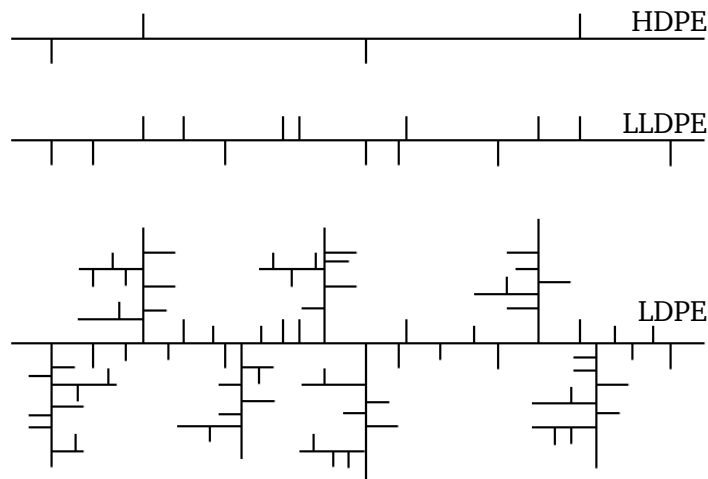


Abbildung 8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Strukturen und Verzweigungen bei Polyethylen. Nach Domininghaus et al. ^[42]

Die Schäumbarkeit von HDPE ist vergleichsweise schlecht. Dies liegt unter anderem an dessen hoher Kristallinität.^[43] In den kristallinen Bereichen ist die Gaslöslichkeit im Vergleich zu den amorphen Bereichen verringert.^[16,44] Außerdem stören die kristallinen Bereiche selbst die Schaumbildung. Die Kristallinität kann durch unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten beeinflusst und so der Einfluss der Kristallinität auf die Schaumbildung untersucht werden. Dies wurde beispielhaft an einem LLDPE durchgeführt, welches mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgekühlt wurde. Beim abruptem Abkühlen war die Dichte je nach Ausgangstemperatur bis zu 25 % niedriger als beim langsamen Abkühlen, der Kristallinitätsgrad zeigt einen gegenläufigen Trend.^[44]

Da die verschiedenen Polyethylentypen mit fast 30 %, gefolgt von Polypropylen mit 19 % den höchsten Anteil am europäischen Verbrauch haben,^[45] wäre es interessant auch für diese eine Möglichkeit zu finden, einen brauchbaren Schaum herzustellen.^[44]

Wie bereits diskutiert, lässt sich LDPE leicht schäumen. Das Produkt hat aber keine so guten mechanischen Eigenschaften.^[33] Handelsübliches Polypropylen ist nur schlecht bis gar nicht schäumbar. Daher wurde eine Polypropylen-Modifikation mit langen Seitenketten entwickelt, um bessere Schäume herzustellen.^[5,38] Um LLDPE und HDPE zu schäumen, werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten diskutiert.

Eine diskutierte Variante ist die Verwendung von Polymerblends auf Basis von LLDPE. Chen et al. gibt für LLDPE und LDPE ein optimales Mischungsverhältnis von 5 zu 95 an. Dabei bewirkt die geringe Menge an LLDPE eine Verbesserung der Zellstabilität und des Zellwachstums.^[33]

Mittels Langkettenverzweigungen können auch LLDPE-Schäume ohne Zusätze anderer Polymere hergestellt werden. So wird in einem US-Patent ein LLDPE beschrieben, bei dem mittels Elektronenstrahl Langkettenverzweigungen erhalten und mit diesem Schäume mit Dichten zwischen 0,02 und 0,16 g/cm³ hergestellt wurden.^[46] Auch mittels bimodalen Kettenlängenverteilungen können sowohl aus LLDPE als auch aus HDPE gute Schäume hergestellt werden.^[41]

Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Dichten von Schäumen aus verschiedenen Polymertypen als Matrixmaterial ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Beispiele für Dichten von geschäumten Materialien im Vergleich.^[28,42,44,47–49]

Dichtebereiche [g/cm ³]	PS	PP	LDPE	LLDPE	HDPE
Rohdichte	1,05	0,9	0,914-0,935	0,9-0,93	0,94-0,97
Chemisch geschäumt	0,5-0,7	0,35-0,7	0,5-0,7	0,66	0,4
Physikalisch geschäumt	0,035-0,050	0,030-0,1	0,015-0,1	0,09-0,53	0,36-0,63

Die Dichten der physikalisch geschäumten LLDPE- und HDPE-Schäume stammen von Proben, welche mittels eines Batch Verfahrens hergestellt wurden. Dabei wurden sehr kleine Probemengen (einzelne Granulatkörner oder dünne Plättchen) mittels Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid geschäumt.^[28,44,50] Andere Autoren, wie beispielsweise Park et al.^[12] oder Sauceau et al.,^[11] beschreiben, dass bereits das Polyethylen mit der besten Schäumbarkeit, LDPE, nicht ohne Zusatzstoffe mittels Extrusion geschäumt werden kann. Neben den bereits erwähnten Nukleierungsmittel, wie z.B. Füllstoffe oder Mischungen mit anderen Polymeren, können auch Vernetzungen die Schäumbarkeit verbessern. Eine Vernetzung kann dabei bereits vor der Extrusion oder währenddessen erfolgen. Dazu können chemische Vernetzungsmittel wie Peroxide eingesetzt werden oder die Vernetzung kann physikalisch mittels Elektronenstrahl erfolgen.^[11,31] Dies wurde beispielsweise bei dem in Tabelle 2 aufgeführten chemisch geschäumten LLDPE verwendet. Dies enthält neben 0,75 Gew.-% Azodicarbonsäurediamid auch 0,05 Gew.-% eines Peroxides.^[49]

Die mechanischen Eigenschaften von geschäumten im Vergleich zu ungeschäumten Proben, jeweils ohne Füllstoffe oder Fasern, sind meist deutlich schlechter. Dies liegt vor allem daran, dass die im Material vorhandenen Zellen die Rissbildung initiieren und zu einer Spannungsüberhöhung im Restquerschnitt führen.^[38] Wobei der Effekt unter anderem von der Größe der Zellen abhängt und bei größeren Zellen ausgeprägter ist als bei kleineren Zellen.^[38] Beispielhaft sind in Tabelle 3 von Tejeda et al. ermittelte Werte für chemisch geschäumtes und extrudiertes Polypropylen und Polyethylen (HDPE) aufgeführt.^[48]

Tabelle 3: Beispielhafte Werte für den Einfluss der Schaumbildung auf die mechanischen Eigenschaften. Die angegebenen Zahlen beziehen sich jeweils prozentual auf die des ungeschäumten Materials.^[48]

Matrix	Zellgröße [μm]	Dichte	E-Modul	Zugfestigkeit	Bruchdehnung
Polypropylen	200	60	50	60	80
Polyethylen (HDPE)	300	60	85	70	95

Bei mikrozellulärem Schaum kann es zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kommen. So beobachtet Colton et al. eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, da die Zellen die Rissausbreitung verhindern.^[51]

Wie in diesem Kapitel dargelegt, besteht bei Polyolefinen als Matrixmaterial für Schäume großer Forschungsbedarf. Bisher wurden zur Herstellung von Polyolefinschäumen verschiedene Möglichkeiten wie Blends mit anderen Polymeren, lange oder verzweigte Seitenketten sowie Vernetzungen verwendet. Die Herstellung eines Schaums aus nur einem unvernetzten, kurzkettenverzweigten Polyolefin wird in der Literatur kaum beschrieben.

Teil der Aufgabenstellung dieser Dissertation ist es daher, diese Lücke zu schließen. Gesucht wird eine Methode, um aus einem unvernetztem, kurzkettenverzweigten Polyethylen (LLDPE) einen Schaum herzustellen und diesen inklusive seiner mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren.

2.3. Treibmittel

2.3.1. Physikalische Treibmittel

Ein Treibmittel ist eine Substanz, die als Gas bei der Verringerung des Drucks eine Polymerschmelze expandieren lässt.^[37] Das als Treibmittel verwendete Gas kann entweder direkt gasförmig, flüssig oder im überkritischen Zustand in die Polymerschmelze eingebracht werden oder erst während der Verarbeitung durch eine chemische Reaktion entstehen. Ersteres wird als physikalisches Schäumen und letzteres als chemisches Schäumen bezeichnet. Die verwendeten Substanzen werden physikalische bzw. chemische Treibmittel genannt.^[2,3] Mit physikalischen Treibmitteln können Dichten von bis zu $0,015 \text{ g/cm}^3$ erreicht werden. Mit chemischen Treibmitteln sind nur Dichten von minimal $0,35 \text{ g/cm}^3$ möglich.^[8]

Ob eine Substanz als physikalisches Treibmittel verwendet werden kann, hängt von verschiedenen Eigenschaften der Substanz ab. Einige Stoffeigenschaften, wie ozonschädigend oder ein hoher Treibhauseffekt, führen dazu, dass solche Substanzen heute nicht mehr verwendet werden dürfen. Eigenschaften wie Brennbarkeit, Toxizität, chemische oder thermische Instabilität, Geruch oder Farbigkeit erschweren die Handhabung oder schränken die Einsatzmöglichkeiten ein.^[5,35,52] Die im Folgenden aufgezählten Eigenschaften hingegen beeinflussen die Schaumqualität:

- **Siedepunkt des Treibmittels:** Der Siedepunkt sollte bei Atmosphärendruck unterhalb der Verarbeitungstemperatur liegen, damit es beim Austritt aus der Düse zu einem Expandieren des Extrudates kommt. Beim Abkühlen verfestigen sich die Zellwände und stabilisieren so den Schaum. Vorteilhaft ist es, wenn zusätzlich beim Austritt aus dem Extruder ein Phasenübergang von flüssig zu gasförmig erfolgt, da dies die Polymerschmelze schneller abkühlen lässt und damit ein stabiler Schaum erhalten wird.^[53]
- **Dampfdruck des Treibmittels:** Der Dampfdruck einer Substanz ist abhängig von der Temperatur und korreliert mit dem Siedepunkt. Für das Extrusionsschäumen ist der Dampfdruck bei der Extrusionstemperatur und bei Raumtemperatur wichtig. Je höher der Dampfdruck bei der Extrusionstemperatur ist, desto höher muss der Druck sein, um ein Aufschäumen im Extruder zu verhindern. Bei Raumtemperatur muss der Dampfdruck in den Zellen ausreichend groß sein, um deren kollabieren zu verhindern. Dies tritt hauptsächlich bei weichen Matrixmaterialien wie Polyolefinen auf.^[53]

- **Dichte des Treibmittels:** Für bei Raumtemperatur gasförmige Treibmittel entspricht die für den Dampfdruckes beschriebenen Einflussfaktoren dem der Dichte.
- **Molekulargewicht:** Das Molekulargewicht bietet die Möglichkeit die Effektivität von Treibmitteln grob abzuschätzen. Wird angenommen, dass sich die Gase näherungsweise wie ideale Gase verhalten, so ist das Volumen eines Mol Gases für alle Substanzen gleich. Bezogen auf die Masse hat somit eine Substanz mit einem geringeren Molekulargewicht ein größeres Volumen. Bei ähnlicher Löslichkeit und Dampfdruck ist dieses effektiver.^[53] Außerdem verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht.^[54]
- **Diffusionsgeschwindigkeit:** Während, wie bereits diskutiert (Kapitel 2.1.1), in der Polymerschmelze eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit gewünscht wird, um schneller eine einphasige Polymer/Gas-Lösung zu erhalten, wird in festem Material eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit bevorzugt. Diffundiert bei flexiblem Schaum das Treibmittel viel schneller aus den Zellen, als Luft nachdiffundiert, sinkt der Druck in den Zellen und diese kollabieren. Um ein Kollabieren der Zellen bei der Verwendung von beispielsweise Butan oder Pentan in LDPE zu verhindern, werden Permeationsmodifikatoren, wie z.B. plättchenförmige Füllstoffe, eingesetzt.^[53]
- **Löslichkeit in der Polymerschmelze:** Nur das in der Polymerschmelze gelöste Gas trägt zur Bildung eines homogenen feinzellulären Schaumes bei. Mit steigender Löslichkeit des Treibmittels in der Polymerschmelze steigen die Menge an maximal verfügbarem Gas und damit die minimal mögliche Dichte an. Dabei ist die Löslichkeit neben den stoffspezifischen Gas/Polymer-Wechselwirkungen, von der Temperatur (Erhöhung verringert die Löslichkeit), dem Druck (höherer Druck führt zu einer höheren Löslichkeit) und der Kristallinität des Polymers (nur relevant, wenn unterhalb der Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche gearbeitet wird) abhängig. Wird ein schlecht lösliches Treibmittel verwendet, muss mit höherem Drücken gearbeitet werden, um ähnliche Ergebnisse zu erhalten. Da dadurch die Scherwärme der Polymerschmelze steigt, wird oft oberhalb der optimalen Schäumungstemperatur gearbeitet, was die Schaumqualität wieder verschlechtert. Mit einem schwerlöslichen Treibmittel können daher niemals so geringe Dichten erreicht werden wie mit einem leichtlöslichen Treibmittel.^[31,53]
- **Molekülstruktur:** Die chemische Struktur eines Treibmittels beeinflusst dessen Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit. So ist beispielsweise Isobutan in Polymerschmelzen schlechter löslich und diffundiert langsamer als n-Butan.^[53]

Die hier vorgestellten Eigenschaften können nicht isoliert voneinander betrachtet werden, da sie sich gegenseitig beeinflussen. Viele der aufgezählten Eigenschaften werden von FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Treibhauseffekt bezogen auf 100 Jahre $>4000^{[8]}$) oder im etwas geringeren Ausmaß von H-FCKW (teil halogenierte FCKW, Treibhauseffekt zwischen 100 und $2000^{[8]}$) erfüllt, die aus diesem Grund gerne als Treibmittel eingesetzt wurden. Allerdings schädigen sie die Ozonschicht und wirken als Treibhausgas, so dass diese Substanzen entweder bereits verboten sind oder nur noch zeitlich begrenzt in geringen Mengen eingesetzt werden dürfen.^[2,5,53] Heutzutage werden daher niedrig siedende, organische Flüssigkeiten, inerte Gase oder bei hydrolysebeständigen Polymeren Wasserdampf verwendet. Folgende Flüssigkeiten werden beispielsweise eingesetzt: Pentan, Isobutan, Cyclopentan, Isopentan, Isopropanol, Methanol oder Ethanol.^[2,5]

Bei der Verwendung von flüssigen Treibmitteln verdampfen diese bei der Senkung des Druckes am Ende des Extruders. Dadurch wird die Polymerschmelze expandiert und durch die Verdampfungsenthalpie abgekühlt, was zu einer beschleunigten Stabilisierung des Schaums führt.^[8,55] Da durch das Lösen dieser Treibmittel die Viskosität der Polymerschmelze reduziert wird, kann die Temperatur an der Düse noch weiter abgesenkt werden. Diese beiden Effekte wirken sich positiv auf die Schaumbildung aus. Auch wenn sich flüssige Treibmittel einfacher handhaben lassen als gasförmige, kann und will man diese nicht in allen Fällen einsetzen. Problematisch ist hier vor allem die Brennbarkeit der verwendeten Substanzen, was zu einem erhöhten Bedarf an Sicherheitsmaßnahmen führt. Aufgrund dessen werden in vielen Bereichen immer mehr inerte nicht brennbare Gase als Treibmittel eingesetzt. Dies sind hauptsächlich Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, die keine ozonschädigende Wirkung und keinen bzw. einen vergleichsweise geringen Treibhauseffekt (Treibhauseffekt Kohlenstoffdioxid: 1, Stickstoff: $0^{[8]}$) aufweisen.^[8,55,56]

Aufgrund der hohen Treibmittelausbeute ($500-800 \text{ cm}^3/\text{g}^{[57]}$) wird mit Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff ein hoher Aufschäumungsgrad erreicht. Im Gegensatz zu den flüssigen Treibmitteln verbleiben auch keine Treibmittelrückstände im Produkt. Nachteilig ist hingegen die geringe Löslichkeit von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid in der Polymerschmelze.^[8,55]

Statt die Treibmittel als Gas in die Schmelze zu injizieren, können sie auch im überkritischen Zustand zugegeben werden. Dabei werden die Vorteile einer Flüssigdossierung mit der Einarbeitung eines Gases kombiniert. Vorteilhaft sind hierbei die geringe Kompressibilität, welche zu geringeren Mengenschwankungen führt, sowie die geringe Viskosität und hohe Diffusionsgeschwindigkeit, welche die Herstellung einer einphasigen Polymer/Gas-Lösung begünstigen.^[8,11] Da Kohlenstoffdioxid mit den meisten Polymeren günstige Wechselwirkungen aufweist, welches z.B. an der Löslichkeit messbar ist (siehe Abbildung 9), ist es heutzutage das am häufigsten eingesetzte physikalische Treibmittel. Ein weiteres Kriterium der für den Einsatz von Kohlendioxid spricht, ist die Lage des kritischen Punktes ($73,8 \text{ bar}$ und $31 \text{ °C}^{[58]}$), welcher bei der Verarbeitung leicht überschritten werden kann.^[11,59] Der

kritische Punkt von Stickstoff liegt bei 34 bar und -147 °C ^[58] und ist somit bei vielen Extrusionen ohne Mehraufwand erreichbar. Gegen den Einsatz von Stickstoff spricht aber seine geringere Löslichkeit in vielen Polymeren.^[8,11]

Dies verdeutlicht Abbildung 9, in der die Löslichkeit von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid in Polypropylen und HPDE gegen den Druck bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen ist. Die Gase liegen bei allen dargestellten Messpunkten im überkritischen Zustand vor. Wie bereits diskutiert, liegt die Löslichkeit von Stickstoff (rot) bei jeder untersuchten Temperatur deutlich unter der von Kohlenstoffdioxid (schwarz).

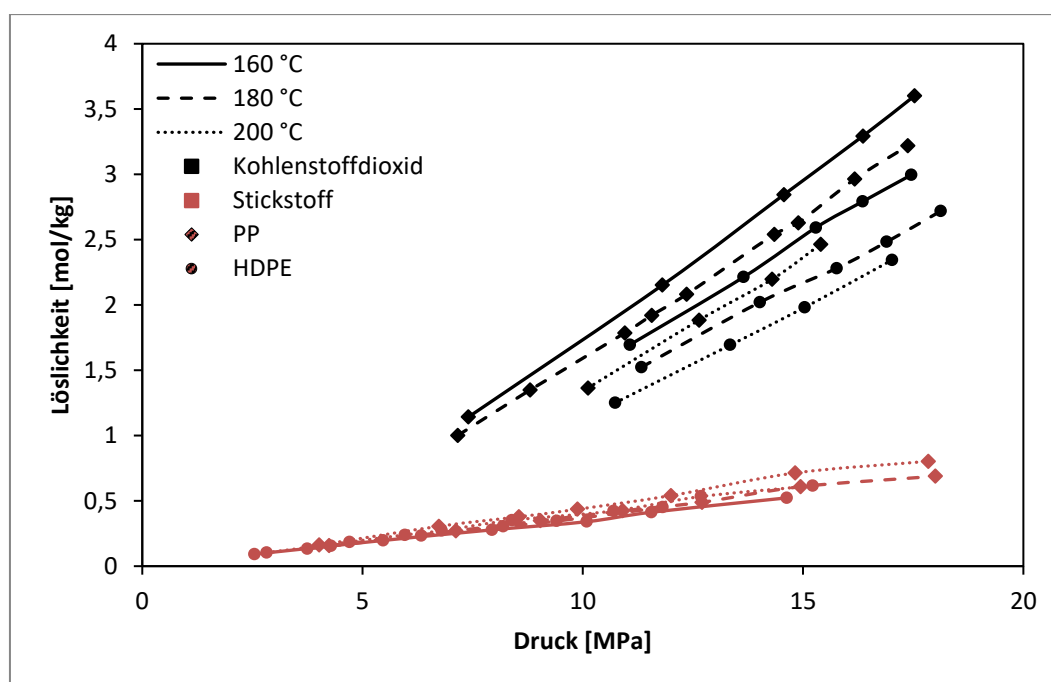


Abbildung 9: Löslichkeit von Stickstoff (rot) und Kohlenstoffdioxid (schwarz) in Polypropylen und *high density* Polyethylen bestimmt von Sato et al.^[60] bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Schaumextrusion mit physikalischen Treibmitteln kann nicht mit klassischen Extrudern erfolgen, da diese die höheren Ansprüche an die geforderte Dichtigkeit nicht erfüllen. Allgemein gilt, dass bei Polymerschäumen mit niedrigerer Dichte die Ansprüche an die Extrusion höher sind als bei einem schwererem Schaum.^[20] Für die Schaumextrusion werden entweder längere Extruder oder häufiger Tandem- bzw. Kaskaden-Extruder eingesetzt. Dabei wird zunächst das Polymer zusammen mit möglichen weiteren Additiven und/oder Füllstoffen geschmolzen und homogenisiert. Das Injizieren des Treibmittels erfolgt als Flüssigkeit, gasförmig oder im überkritischen Zustand. Im Zuge dessen muss verhindert werden, dass das Treibmittel entgegen der Extrusionsrichtung aus dem Extruder strömt. Dazu können beispielsweise dynamische Abdichtungen verwendet werden.^[20,61] Die Ansprüche an diese Dichtung, an die Dichtigkeit des gesamten Extruders und an das Feedersystem sind recht hoch, da die

Einspritzung mit bis zu 100 bar erfolgt. Um ein homogenes Produkt zu erhalten, muss die Gaseinspeisung stetig, regulierbar und unreaktiv erfolgen.^[20]

Der nächste Schritt ist das Lösen des Treibgases und das Homogenisieren der Polymer/Gas-Lösung. Die dazu nötigen Misch- und Knetelemente sorgen dafür, dass keine Tröpfchen an ungelöstem Treibmittel zurückbleiben, aber gleichzeitig keine zu großen Scherkräfte aufweisen, um das Material nicht zu stark thermisch oder mechanisch zu belasten.^[35] Daher wird üblicherweise mit Drehgeschwindigkeiten von weniger als 200 rpm gearbeitet.^[20] Bevor das Material geschäumt wird, wird es auf eine optimale Schäumungstemperatur abgekühlt.^[35] Eine zu hohe Temperatur der Schmelze an der Düse führt zu großen Zellen und eine zu niedrige Temperatur der Polymerschmelze führt dazu, dass die Keimbildung verzögert startet und das Zellwachstum nicht vollständig stattfindet und somit die Expansionsrate geringer ausfällt, als sie mit diesem System möglich wäre (siehe auch Abbildung 4 und Abbildung 5). Im Verlauf dessen muss ein hoher Druck bis zur Düse aufrechterhalten werden, um ein vorzeitiges Ausgasen des Treibmittels zu verhindern. Für das Abkühlen wird meist ein zweiter Extruder oder eine Zahnradpumpe verwendet um eine bessere Temperaturkontrolle zu gewährleisten.^[20] An der Düse wird an einem homogenen Auslass das Extrudat durch den rapiden Druckabfall in die gewünschte Form geschäumt. Für die Stabilisierung des Schaums wird z.B. mit einem Luftstrom bei Hohlkörpern oder einem Walzensystem bei Bändern oder Platten aus einer Breitschlitzdüse das Extrudat schnell abgekühlt.^[11,20,53,61]

2.3.2. Chemische Treibmittel

Bei chemischen Treibmitteln wird das Treibgas nicht direkt zugegeben, sondern entsteht während der Extrusion als Produkt einer chemischen Reaktion aus einer oder mehreren Komponenten. Die Gase können in drei unterschiedlichen Reaktionen entstehen:^[3]

- Als Produkt einer irreversiblen thermischen Zersetzungsreaktion. Die häufigsten Produkte dieser meist exothermen Reaktion sind: Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak oder Wasser.^[3]
- Als Produkt von reversiblen thermischen Gleichgewichtsreaktionen. Bei der Verwendung solcher Systeme kann es zu einem Druckabfall in Zellen und damit zu einem Schrumpfen dieser kommen, wenn sich das Gleichgewicht der Reaktion auf die Eduktseite verschiebt.^[3]
- Als Produkt von Reaktionen zwischen zwei oder mehreren Komponenten.^[3]

Ob ein bestimmtes chemisches Treibmittel für eine Extrusion geeignet ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die gasbildende Reaktion sollte in einem definierten, nicht zu breiten Temperaturintervall stattfinden. Wo dieser Bereich idealerweise liegt, hängt vom Verarbeitungsbereich des verwendeten Polymeren ab und sollte mindestens 10 °C unterhalb der Temperatur der Polymerschmelze liegen.

Falls die für die Gasbildung nötige Temperatur während der Extrusion nicht erreicht wird, so wird weniger oder gar kein Treibgas gebildet. Eine zu hohe Verarbeitungstemperatur des Polymers kann dazu führen, dass das Treibgas schon in der Einzugszone gebildet wird und durch die Einzugsöffnung entweicht.^[8,53,62]

Falls die Reaktion exotherm abläuft, ist es vorteilhaft, wenn sie nicht spontan eine zu große Wärmemenge abgibt, da dadurch das Polymer thermisch geschädigt werden könnte. Bei der Reaktion ist es außerdem vorteilhaft, wenn eine möglichst große Menge an Gasen entsteht. Weitere nützliche Eigenschaften des Gases und der anderen Reaktionsprodukte sind Ungiftigkeit, Thermostabilität, Farblosigkeit und möglichst inert sein. Die Gase sollten sich möglichst gut im Polymer lösen und die übrigen Reaktionsprodukte das Polymer in seinen mechanischen und sonstigen Eigenschaften nicht negativ beeinflussen. Außerdem müssen die chemischen Treibmittel lagerstabil sein und dürfen nicht zu Explosionen neigen. Es existiert keine Substanz, die diese Anforderungen im gleichen Maße erfüllt.^[3,8,53,62]

Chemische Treibmittel haben gegenüber physikalischen Treibmitteln den Vorteil, dass sie als pulverförmige Feststoffe oder als Masterbatch in Kombination mit weiteren Zusätzen (Kapitel 2.4)

leichter in den Extruder zu dosieren sind als Flüssigkeiten oder Gase. Dabei wird das chemische Treibmittel zusammen mit den anderen Additiven in den Extruder gegeben.^[35,62]

Um einen möglichst guten Schaum zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn das Treibmittel erst vollständig in der Polymerschmelze dispergiert ist und sich erst danach das Gas bildet. Die Verweilzeit im Extruder wird dabei so gewählt, dass sich das chemische Treibmittel bei der verwendeten Temperatur der Schmelze vollständig innerhalb des Extruders zersetzt.^[35] Ab diesem Schritt werden dieselben Anforderungen an das Treibgas gestellt, wie bei der Verwendung von physikalischen Treibmitteln. Das Gas sollte sich gut im Polymer lösen und durch die eingestellten Extrusionsparameter nicht innerhalb des Extruders ausgasen.^[2,35] Auch eine an der Düse verringerte Temperatur der Schmelze und damit eine hohe Schmelzviskosität verbessert die Schaumqualität und reduziert die Dichte.^[53] Die Schaumqualität kann hierbei zum einen von der Verteilung des Treibmittels und zum anderen von der Partikelgröße des Treibmittels positiv beeinflusst werden.^[3,8] Je gleichmäßiger die Verteilung des Treibmittels im Polymer ist, desto gleichmäßiger ist auch die Zellverteilung im Schaum. Bei feineren Partikelgrößen des Treibmittels wird ein Schaum mit einer höheren Zelldichte und kleineren Zellen erhalten, da dadurch mehr Ausgangskeime zur Zellbildung zur Verfügung stehen.^[8]

Um die Schaumqualität vor einem Versuch abschätzen zu können, müssen verschiedene Eigenschaften des chemischen Treibmittels bekannt sein. Dies sind der Zersetzungsbereich, welcher mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt wird, die Zersetzungsenthalpie, diese kann mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) bestimmt werden, die Gasausbeute und welche Reaktionsprodukte entstehen. Die Gasausbeute wird bestimmt, in dem das Treibmittel erhitzt und die entstandene Gasmenge aufgefangen wird. Da es dazu verschiedene Möglichkeiten gibt, z.B. ob ein flüssiges Trägermaterial verwendet oder das Treibmittel direkt erhitzt wird, und die Gasausbeute auch von der Temperatur abhängt, gibt es in der Literatur unterschiedliche Werte für die gleiche Substanz.^[3,8,63]

Die meisten Treibmittel zerfallen in mehr als ein gasförmiges Produkt. Für die Schaumqualität ist hauptsächlich das entstehende Gas mit dem größten Volumen von Bedeutung. Mit chemischen Treibmitteln, die Kohlenstoffdioxid freisetzen, werden in den meisten Fällen ein feinerer Schaum und eine geringere Dichte erzeugt. Wenn das Treibgas Stickstoff ist, wird ein höherer Druck benötigt, um das Gas im Polymer gelöst zu halten. Kommt es zum Druckabfall, expandiert der Schaum schneller. Stickstoff weist auch ein höheres spezifisches Volumen als Kohlenstoffdioxid auf und ist somit in Bezug auf Volumen pro Masse Treibgas effektiver. Aber aufgrund der schlechteren Löslichkeit ist es schwieriger zu handhaben. Weitere gasförmige Zerfallsprodukte sind für die Schaumbildung meist nur wenig relevant. Sie können aber die Produkteigenschaften maßgeblich mit beeinflussen. Bei einigen Treibmitteln, wie zum Beispiel Azoverbindungen oder Hydrazinsäurederivate, entsteht Wasser und/oder Ammoniak, diese

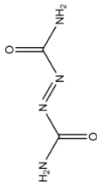
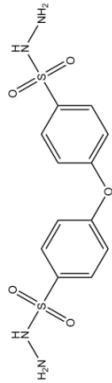
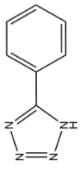
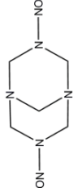

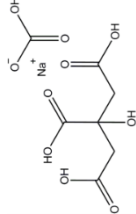
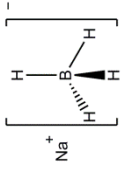
können hydrolyseempfindliche oder basenlabile Polymere schädigen. Außerdem können bei den Zersetzungsreaktionen gesundheitsschädliche, farbige oder geruchsintensive Substanzen entstehen.^[53]

Die Enthalpie der Zersetzungsreaktion muss bei der Extrusionsgestaltung beachtet werden. So hat ein chemisches Treibmittel, welches in einer exothermen Reaktion zerfällt, meist ein schmales Temperaturfenster und die Reaktion kann, sobald sie einmal gestartet ist, nicht mehr oder nur noch sehr schwer gestoppt werden.^[8] Bei endothermen Reaktionen muss zusätzliche Energie in das System gebracht werden, daher haben diese Treibmittel meist ein breites Temperaturfenster.^[53] Auch die Polarität und die Partikelgröße des Treibmittels beeinflussen die Schaumqualität. So kann ein Treibmittel mit der gleichen Polarität wie das Matrixmaterial in diesem mit geringerem Aufwand homogen verteilt werden als eins mit entgegengesetzter Polarität.^[63] Die Partikelgröße beeinflusst die Zersetzungsgeschwindigkeit. So läuft die gasbildende Reaktion bei feineren Treibmittelpartikeln schneller ab, und damit eher vollständig, als wenn größere Partikel eingearbeitet werden.^[35]

Die chemischen Treibmittel stammen hauptsächlich aus folgenden Produktklassen: Azoverbindungen, Hydrazinsäurederivate, Sulfonylsemicarbazide, Tetrazole, n-Nitroverbindungen und Carbonate.^[3] In Tabelle 4 werden beispielsweise einige heutzutage verwendete Treibmittel mit ihren Eigenschaften aufgeführt.

Viele der in Tabelle 4 vorgestellten chemischen Treibmittel sind gesundheitsschädlich oder stehen sogar im Verdacht krebserregend zu sein. Gesundheitlich unbedenklich sind nur Natriumhydrogencarbonat und dessen Mischungen. Neben Zitronensäure, welche in Tabelle 4 beispielsweise aufgeführt ist, kann Natriumhydrogencarbonat auch mit Mononatriumcitrat, verschiedenen Estern der Zitronensäure, Trimethylnatriumcitrat oder ähnlichen Substanzen verwendet werden. Der Zersetzungsbereich und die Gasausbeute sind bei jeder Kombination leicht anders, aber all diese Substanzen sind für Lebensmittelkontakt zugelassen.^[3] Allerdings ist deren Gasausbeute verglichen mit den organischen chemischen Treibmitteln gering und die Homogenisierung im Polymer schwierig.

Tabelle 4: Übersicht über eine Auswahl an heutzutage bekannter Treibmittel. [3,8,53,63,64]

Treibmittel	Strukturformel	Temperaturbereich [°C]	Gasausbeute [ml/g]	Entstehende Gase	Weitere Produkte	Bemerkung
Azodicarbon-säurediamid		195-225	220-320	N ₂ , CO, CO ₂ , NH ₃ , HCNO	HNCO, Urazol, Cyanursäure, Biurea	Beim Zerfall kann auch Semicarbazid entstehen, welches giftig und im Tierversuch leicht krebserregend ist. Daher ist dieses Treibmittel bei Lebensmittelkontakt seit 2005 in der EU verboten. [9,10,65,66]
<i>p,p'</i> -Oxybis(benzolsulfonylhydrazid)		158-178	125	N ₂ , H ₂ O	Polymeres Thiosulfonat	Treibmittel ist gesundheitsschädlich, [67] geruchslose Rückstände
5-Phenyltetrazol		240-300	210	N ₂ , CO ₂ , NH ₃	Heterocyclische Verbindungen	Treibmittel ist gesundheitsschädlich [68]
N,N'-Dinitroso-pentamethylen-tetramin		120-205	111-210	N ₂ , NO _x , CO, H ₂ O, CH ₂ O	Hexamethylen-tetramin	Fischartiger Geruch, gesundheitsschädlich und Verdacht auf krebserregend [69,70]
Natriumhydrogencarbonat		100-140	125	CO ₂ , H ₂ O	Natriumcarbonat	Homogene Verteilung im Polymer ist schwierig
Natriumhydrogencarbonat und Zitronensäure		160-230	ca. 160	CO ₂ , H ₂ O	Natriumcitrat	Erweiterung des Temperaturbereiches, Neutralisationsreaktion und höhere Gasausbeute
Natriumborhydrid		-	2370	H ₂	Natriummetaborat	Keine thermische Aktivierung, sondern durch Wasser oder Protonen. Explosionsgefahr, giftig und reproduktionstoxisch [71]

Die Zersetzungstemperatur, -geschwindigkeit und die Gasausbeute der chemischen Treibmittel können mithilfe von Aktivatoren und/oder Inhibitoren beeinflusst werden. Dadurch können zum einen Treibmittel für Systeme verwendet werden, für die ihre Zersetzungstemperatur ohne diese Zusätze zu hoch wäre, und zum anderen kann der Zeitpunkt und die Menge des gebildeten Gases an die Herstellungsbedingungen und die Produkteigenschaften angepasst werden. Bekannte Aktivatoren, die auch als „Kicker“ bezeichnet werden, sind beispielsweise Zinkstearat, Zinkoxid, Triethanolamin, Harnstoff, Polyole oder [Phthalato(2-)]dioxotriplei. Der Effekt des Aktivators hängt stark davon ab, welches Treibmittel eingesetzt wird.^[3,35,72] So wurde beispielsweise von Rowland^[72] nachgewiesen, dass Zinkstearat dafür sorgt, dass die Zersetzung von Azodicarbonsäurediamid bereits ab 170 °C mit großen Ausbeuten schnell abläuft. Zinkoxid kann die Zersetzungstemperatur sogar auf 150 °C reduzieren. Die Verringerung der Zersetzungstemperatur durch metallhaltige Aktivatoren wird mit der Bildung von Metallazodicarboxylate bei einem pH-Wert im basischen Bereich erklärt. Diese sind thermisch instabil.^[3] Auf die Zersetzung von *p,p'*-Oxybis(benzol-sulfonylhydrazid) hat Zinkoxid keinen und Zinkstearat nur einen sehr geringen Einfluss. Harnstoff und Triethanolamin wiederum haben einen starken Einfluss auf dieses Treibmittel, aber einen deutlich geringeren auf Azodicarbonsäurediamid. Schwache organische Säuren wie Adipin-, Benzoe- oder Salicylsäure verzögern oft den Beginn der Zersetzung, beschleunigen aber, sobald sie gestartet ist, die Reaktion.^[72] Die Wirksamkeit der Aktivatoren hängt dabei unter anderem auch von der Konzentration und der Partikelgröße sowohl des Treibmittels als auch des Aktivators ab.^[3,35,72] Auch eine Kombination verschiedener Treibmittel kann zu Synergieeffekten führen. So liegt beispielsweise die Zersetzungstemperatur einer Mischung aus Azodicarbonsäurediamid und *p,p'*-Oxybis(benzol-sulfonylhydrazid) unterhalb der beiden Einzelsubstanzen.^[3]

Neben der Beschleunigung der Zersetzung durch Aktivatoren kann die Zersetzung auch verzögert und die freiwerdende Gasmenge reduziert werden. Dazu werden verschiedene Inhibitoren wie beispielsweise Benzotriazole-derivate oder Di- und Tricarbonsäuren eingesetzt. Genutzt wird dies unter anderem beim Prägen von geschäumten Materialien, wo einzelne Bereiche nicht oder im geringeren Ausmaß geschäumt werden sollen.^[3,73]

Chemische Treibmittel können auch in Kombination mit physikalischen Treibmitteln eingesetzt werden. Dann wirken sie als aktive Nukleierungsmittel, das heißt, sie stellen Gas zur Bildung der Microzellen/Zellkeime zur Verfügung und die Zersetzungsrückstände wirken als Nukleierungsmittel. Benötigt werden für diesen Effekt nur ca. 1 Gew.-% des chemischen Treibmittels.^[74] Vorteil einer aktiven Nukleierung ist ein feinzelligerer Schaum, da die Zersetzungsrückstände des chemischen Treibmittels meist feiner sind als Substanzen, die als passive Nukleierungsmittel zugesetzt werden.^[8,53]

2.3.3. Alternative Treibmittelsysteme

Während bei physikalischen Treibmitteln die Injektion des Treibmittels der prozesskritische Schritt ist, ist mit chemischen Treibmitteln die Zugabe in den Verarbeitungsprozess unproblematisch. Allerdings werden mit chemischen Treibmitteln nicht so geringe Dichten wie mit physikalischem Treibmittel erreicht und es verbleiben teils schädliche, feste Rückstände im Material. Daher werden Methoden gesucht, welche die einfache Zugabe mit einer größeren Dichtereduktion durch möglichst ungefährliche Substanzen miteinander vereinen.

Eine Möglichkeit dazu stellt die Verwendung von sogenannten Microsphenen da. Dabei wird ein physikalisches Treibmittel, z.B. ein Kohlenwasserstoff, in eine Kapsel aus einem thermoplastischen Material, z.B. Poly(ethylenvinylacetat), eingeschlossen. Diese können wie andere Feststoffe einfach in den Verarbeitungsprozess gegeben werden. Während der Extrusion wird die Kapsel weicher und das Treibmittel dehnt sich aus. Dadurch erfolgt beim Verlassen des Extruders eine Expansion der Kapsel. Je nach verwendeter Treibmittel/Kapsel-Kombination können so Schäume aus unterschiedlichen Matrixmaterialien und damit auch verschiedenen Verarbeitungstemperaturen hergestellt werden. Solange die Temperatur nicht so hoch wird, dass die Kapseln reißen, werden Schäume mit geschlossenen Zellen erhalten.^[75]

Die Verwendung von Microsphenen vereinfacht das Schäumen mit physikalischen Treibmitteln bereits deutlich, allerdings werden hierbei meist organische Flüssigkeiten als Treibmittel verwendet und die Breite der Schaumeigenschaften wird durch das Angebot an Kapseln beschränkt.

Ein physikalisches Treibmittel, welches bezüglich Umwelt- und Sicherheitsaspekten große Vorteile birgt, ist Wasser. Vorteilhaft ist außerdem die hohe Treibmittelausbeute (1240 ml/g^[57]). Nachteilig wirkt hingegen die geringe Flüchtigkeit und Löslichkeit in vielen Polymeren, sowie die schlechte Mischbarkeit mit vielen Matrixmaterialien. Als Treibmittel kann Wasser nur in Kombination mit hydrolyseunempfindlichen Matrixmaterialien und Additiven eingesetzt werden. Eine bisher bekannte Einsatzmöglichkeit ist die Verwendung von Wasser als Co-Treibmittel in Verbindung mit anderen physikalischen Treibmitteln. Dabei nutzt man seine hohe Wärmekapazität und die hohe Verdampfungsenthalpie aus, um den Schaum schneller abzukühlen.^[76] Eine andere literaturbekannte Verwendungsmöglichkeit ist der Einsatz von Wasser als alleiniges Treibmittel beispielsweise bei verschiedenen thermoplastischen Elastomeren.

Dabei wird das Wasser direkt in flüssiger Form in die Polymerschmelzen injiziert. Die Wassermenge für eine möglichst geringe Dichte liegt dabei zwischen 3 und 7 Gew.-%. Damit werden Dichtereduktionen um bis zu 90 % und damit im Bereich der mittlerweile verbotenen FCKW erhalten.^[77–79] Dumbould^[78] und Sahnoune^[79] beschreiben auch die Probleme, wenn zu viel Wasser eingesetzt wird. Da Wasser nur

eine geringe Löslichkeit in den eingesetzten thermoplastischen Elastomeren aufweist, werden mit einer zu großen Wassermenge, was bereits bei 8 bzw. 10 Gew.-% zutrifft, größere Zellen und mehr Risse in den Zellwänden erhalten. Der Schaum schrumpft durch diese Risse und hat damit eine geringe Festigkeit. Sahnoun erhält mit einem thermoplastischen Elastomer, welches ein Blend aus Polypropylen und einem vollständig vernetztem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist, und 3 Gew.-% Wasser eine Dichtereduktion von bis zu 90 % bei Zellgrößen zwischen 130 und 200 μm .^[79]

Eine andere Möglichkeit ist das vorherige Beladen des Polymergranulats mit Wasser in flüssiger oder gasförmiger Form über einen Zeitraum von 24-48 h. Dabei sind der Zeitaufwand und der Wasserverlust im Extruder deutlich größer als bei der direkten Injektion in die Schmelze.^[80]

Anstatt der direkten Zugabe von Wasser zum Matrixmaterial wird Wasser auch mittels Trägermaterialien in den Extruder eingebracht. Durch die Verwendung eines Trägermaterials wird keine Dosierer für Flüssigkeit oder Gas mehr benötigt, da das Treibmittel Wasser in festen Partikeln gebunden und so einfach dosiert werden kann. Außerdem können die Trägermaterialien die Verteilung des Wassers in hydrophoben Polymeren verbessern.^[81] Als Trägermaterialien sind aus der Literatur verschiedene organische und anorganische Substanzen bekannt. Verwendet werden unter anderem: Holzmehl,^[82] Schäben^[81] (ein Nebenprodukt der Pflanzenfaserherstellung), Mehl aus verschiedenen Materialien wie Mais, Reis, Kartoffel oder Weizen,^[83] quellbare Polymere wie Polymethylmethacrylat, verschiedene Polyelektrolyte, Polyvinylalkohol, Stärke, Gelatine,^[84-86] *carbon black*,^[87] Cellulose Nanofibrillen^[88] oder auch Silika.^[87] Rizvi et al. beschreiben verschiedene Probleme, die bei der Verwendung von Wasser als Treibmittel auftreten. Untersucht wurde hierbei ein HDPE, welches mit Wasser aus Holzmehl und einem chemischen Treibmittel geschäumt wurde. Die Feuchtigkeit aus dem Holz kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit während der Extrusion nicht im Polymer gelöst werden. Sobald der Druck sinkt, verdampft das Wasser schlagartig. Die Keimdichte ist aufgrund der schlechten Verteilung gering. Als Folge dieser Punkte wird eine inhomogene Zell- und Zellgrößenverteilung, sowie Blasen an der Materialoberfläche erhalten. Wird der Schaum nicht sehr schnell stabilisiert, ist die Zell- und damit auch die Schaumkontraktion sehr groß, da Wasser bereits ab ca. 100 °C kondensiert und bei dieser Temperatur HDPE noch nicht fest ist. Zusätzlich kann das Wasser zu Korrosion an der Ausrüstung führen.^[82] Bei Polystyrol mit Holzfasern hingegen wird bei intensiver Mischung das Wasser gleichmäßig im Polymer verteilt. Das nicht Lösen des Treibmittels in der Polymerschmelze kann bei guter Verteilung auch vorteilhaft sein, da es das Zellwachstum beschleunigt. Der langsamste Schritt bei der Schaumbildung mit den üblichen Treibmitteln ist die Diffusion des Treibmittels aus der Polymerschmelze in die wachsenden Zellen. Dieser Schritt entfällt bei der Verwendung von Wasser in hydrophoben Matrixmaterialien. Auch der Effekt der Zellkontraktion ist bei steiferen Polymeren wie Polystyrol nicht so ausgeprägt und kann mit der Zugabe geringer Mengen eines chemischen Treibmittels noch weiter verringert werden.^[89] Die Menge an Wasser, welche mittels Trägermaterial in die Polymerschmelze

gebracht werden kann, wird auch durch Wasser, welches am Feeder des Extruders entweicht, verringert. Für eine bessere Schaumqualität ist eine gute Verteilung des Treibmittels im Polymer von Bedeutung. Erreicht werden kann dies durch verschiedene Hilfsstoffe wie Tenside,^[78] Additive oder Füllstoffe.^[79] Das Schäumen von kurzkettenverzweigtem Polyethylen oder Polypropylen mit Wasser als alleiniges Treibmittel sowohl ohne als auch mit Trägermaterial wird in der Literatur als nicht möglich beschrieben.^[78,79,82]

Als Begründung gibt Sahnoun an, dass die Scherviskosität bei niedrigen Scherraten und die Schmelzfestigkeit von Polypropylen im Vergleich zu thermoplastischen Elastomeren deutlich geringer sind. Diese beiden Größen haben jedoch einen bedeutenden Einfluss auf die Schaumbildung.^[79]

Wasser als Treibmittel bietet viele Vorteile dazu gehören das geringe Gefahrenpotenzial und die gute Umweltverträglichkeit. Nachteilig sind die bisher schlechteren Schaumeigenschaften. Auch ein gutes System zum Einbringen des Wassers in ein Polyolefin als Matrixmaterial fehlt aktuell. Neben vielen verschiedenen hydrophilen und quellbaren polymeren organischen Substanzen werden auch einige anorganische Substanzen wie Silika oder *carbon black* in der Literatur erwähnt. Während beispielsweise Holzfasern schon deutlich unterhalb von 100 °C die aufgenommene Feuchtigkeit in großen Teilen abgeben,^[82] gibt es verschiedene anorganische Substanzen, die Wasser erst bei höheren Temperaturen freisetzen. Beachtenswert ist die Temperatur der Wasserabgabe, da diese den Treibmittelverlust durch den Feeder beeinflusst. Ideal wäre daher eine Substanz, die Wasser hauptsächlich im Verarbeitungsbereich freisetzt. Interessant sind daher beispielsweise verschiedene kristallwasserhaltige, anorganische Stoffe als Trägermaterial für Wasser in Polyolefinmatrizes.

2.4. Weitere Zusätze zur Verbesserung der Zellbildung

Neben den in Kapitel 2.3.2 aufgeführten Zusatzstoffen wie Aktivatoren und Inhibitoren, die speziell die Zersetzung der chemischen Treibmittel beeinflussen, werden in Polymerschäume noch weitere Zusätze eingebracht. Die Bildung eines Schaums beginnt mit der Zellnukleierung (Kapitel 2.1.2 Zellnukleierung). Wie bereits beschrieben, kann diese auf unterschiedliche Weise beeinflusst werden. Eine Möglichkeit stellt dabei die Zugabe von Nukleierungsmitteln dar, welche ihre Anzahl erhöht, die Größe der Zellen reduziert und zu einem gleichmäßigeren Schaum führt.^[35] Unter welchen Bedingungen dies erfolgt, wird im Folgenden diskutiert.

Die Aktivierungsenergie oder Gibbs-Energie der homogenen Zellnukleierung wird in Formel 2 beschrieben.^[15,25,51,90,91]

$$\Delta G_{hom} = \frac{16\pi\sigma_{lg}^3}{3\Delta P^2} \quad 2$$

Wobei σ_{lg} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Polymer/Zelle und ΔP den Druckunterschied zwischen Zelle und umgebender Schmelze beschreibt. Für die heterogene Zellnukleierung (Formel 3) wird noch ein Geometriefaktor f hinzugefügt. Der Geometriefaktor ist abhängig vom Kontaktwinkel Θ und wird für Zellen auf planen Feststoffen nach Formel 4 berechnet.^[15,25,51,90]

$$\Delta G_{het} = \frac{16\pi\sigma_{lg}^3}{3\Delta P^2} \cdot f(\theta) \quad 3$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos(\theta) + \cos^3(\theta)}{4} \quad 4$$

In Abbildung 10 a und b werden zwei Zellen auf einer planen Feststoffoberfläche mit unterschiedlichem Kontaktwinkel gezeigt.

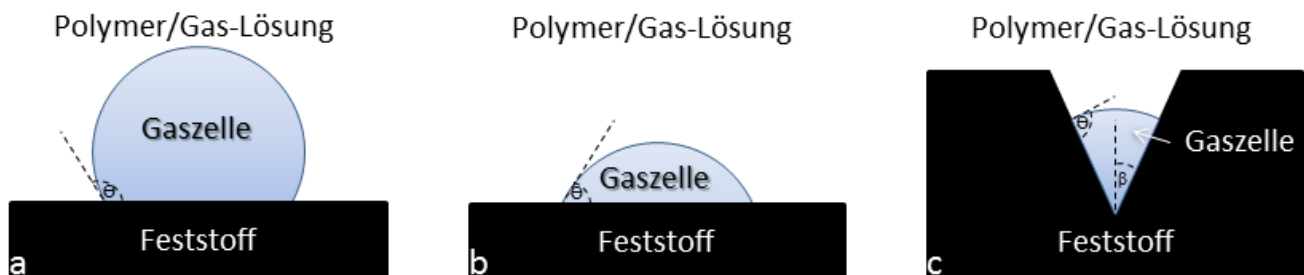


Abbildung 10: Gaszellen auf Feststoff umgeben von einer Polymer/Gas-Lösung: a: Zelle auf ebenem Feststoff, $\Theta > 90^\circ$; b: Zelle auf ebenem Feststoff, $\Theta < 90^\circ$; c: Zelle in einer konischen Vertiefung, $\beta < 90^\circ$, $\Theta > \beta + 90^\circ$; nach Wong et al.^[15]

Die nötige Energie für eine heterogene Zellkeimbildung wird bei planen Festkörpern maßgeblich vom Kontaktwinkel beeinflusst. Dieser wird anhand der Youngschen Gleichung (Formel 5) als Funktion der Oberflächenenergien beschrieben.^[25,92]

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sl} - \sigma_{sg}}{\sigma_{lg}} \quad 5$$

Wobei σ_{sl} die Oberflächenenergie zwischen Festkörper und umgebender Schmelze, σ_{sg} die Grenzflächenspannung des Festkörpers zum Gas und σ_{lg} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Polymer/Zelle beschreibt.

Bei einer planen Oberfläche wird die Aktivierungsenergie für die Zellnukleierung maßgeblich vom Kontaktwinkel beeinflusst (Formel 3 und 4). Bei einem großem Kontaktwinkel wie in Abbildung 10 a ist der Wert des Geometriefaktors nahe eins und der Energieunterschied zu einer homogenen Nukleierung verschwindend gering.^[15] Um einen kleineren Kontaktwinkel zu erhalten, muss nun entweder die Oberflächenspannung zwischen Zelle und Umgebung σ_{lg} oder die Grenzflächenspannung zwischen Zelle und Feststoff σ_{sg} kleiner oder die Oberflächenenergie zwischen Feststoff und Umgebung σ_{sl} größer (siehe Formel 5) werden. Um dies praktisch zu erreichen, können der Polymerschmelze beispielsweise Phasenvermittler zugesetzt oder die Adhäsion des Treibgases an der Oberfläche durch gezielte Oberflächenmodifizierung verbessert werden.^[76] Ein geringerer Kontaktwinkel (Abbildung 10 b) hat im Vergleich zur homogenen Nukleierung eine deutlich geringere Energiebarriere zur Folge.^[15]

Ist die Oberfläche des Feststoffes nicht plan sondern weist konische Vertiefungen wie beispielsweise in Abbildung 10 c auf, so ist der Geometriefaktor f neben dem Kontaktwinkel θ auch von β (halber Winkel, des konischen Hohlraumes) abhängig (Formel 6).^[15]

$$f(\theta, \beta) = \frac{1}{4} \cdot \left[2 - 2 \sin(\theta + \beta) - \frac{\cos \theta \cdot \cos^2(\theta + \beta)}{\sin \beta} \right] \quad 6$$

Der Geometriefaktor nimmt mit Ausnahme von Kontaktwinkeln nahe 180° , also bei einer sehr schlechten Benetzung, immer geringere Werte als bei planen Oberflächen an. Dadurch wird eine nochmals geringere Aktivierungsenergie für die Zellnukleierung erhalten. Allerdings sind die Zellen in dem Hohlraum so stabil, dass sie nicht von sich aus wachsen oder den Hohlraum verlassen.^[15,91]

Abbildung 11 zeigt die von Lee vorgeschlagene Entwicklung einer Zelle in einer konischen Vertiefung. Dabei werden ausgehend von einer stabilen Gaskavität (a) durch Änderung der umgebenden Bedingungen (Drucksenkung) mehrere metastabile Übergänge durchlaufen, bis die Zelle durch äußere Kräfte, zum Beispiel Scherströmung, aus dem Hohlraum gelöst wird.^[91]

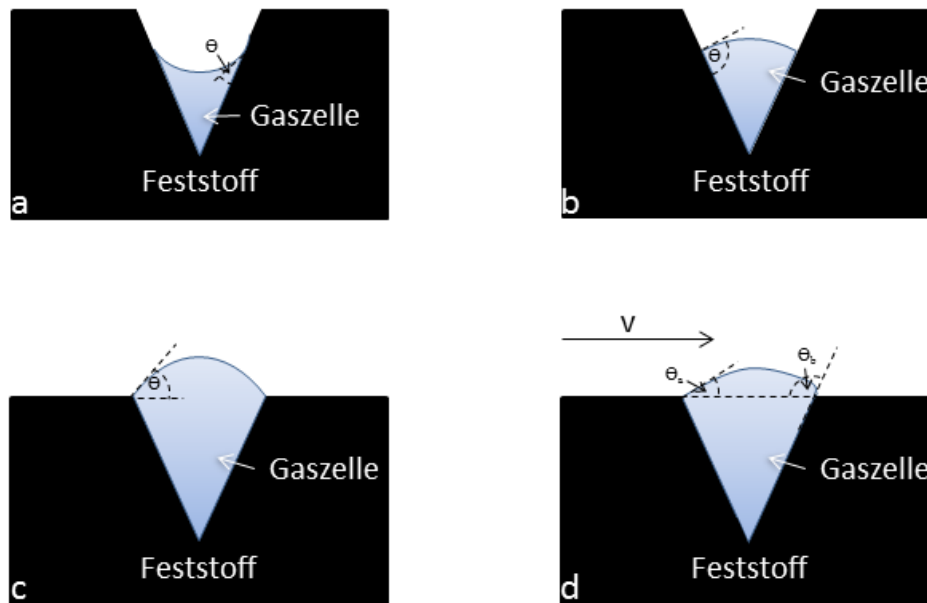


Abbildung 11: Kavitätsmodell a: Stabile Zelle mit negativem Radius in einem konischen Hohlraum; b: Durch Druck Senkung erhöht sich das Volumen; c: durch weiteres Wachstum wird ein metastabiler Zustand erhalten; d: Scherrung treibt die Zelle aus dem Hohlraum; nach Lee.^[91]

Neben konischen können auch anders geformte Vertiefungen oder Hohlräume sich auf der Oberfläche der Partikel befinden. Formel 5 und die bisher diskutierten Abläufe gelten nur für konische Hohlräume, da in diesen im Gegensatz zu Vertiefungen mit einem runden Scheitelpunkt immer etwas Gas verbleibt, welches die Zellnukleierung erneut starten kann.^[25]

Neben der Partikeloberfläche spielt auch die Partikelgröße eine Rolle. So führen zwar kleinere Partikel zu einer Verbesserung der Schaumeigenschaften,^[76,93] allerdings beschreiben Wong^[15] und Lee,^[23] dass bei zu kleinen Partikeln keine Verbesserung der Schaumeigenschaften mehr erfolgt. Han et al.^[26] und Ramesh et al.^[94] haben untersucht, ab wann ein Partikel zu klein ist, um als Nukleierungsmittel zu wirken. Folgender Zusammenhang für den Größeneinfluss der Partikel auf die Schaumbildung wird beschrieben (ermittelt an physikalisch geschäumtes Polystyrol und Polypropylen, jeweils mit Talk):

- Partikel mit einer Größe von weniger als 25 nm haben keinen unterstützenden Effekt auf die Keimbildung.
- Partikel mit einer Größe zwischen 25 und 300 nm wirken als Nukleierungsmittel, sind aber nur wenig effektiv.
- Partikel mit einer Größe über 300 nm haben gute Nukleierungsfähigkeiten.

In den Untersuchungen wurde beobachtet, dass die Größe der Partikel mit guten Nukleierungsfähigkeiten im selben Größenbereich wie der kritische Radius R_{cr} liegt.^[26,94]

Der kritische Radius kann nach Formel 1 berechnet werden und liegt im Bereich von 200 bis 400 nm.^[26]

Die für die Zellnukleierung wichtige Oberfläche muss zugänglich sein. Daher führen beispielsweise die Bildung von Agglomeraten oder schlechte Dispersion der Partikel zu einer verminderten Nukleierungsfähigkeit und damit zu Verringerung der Zellanzahl, eine Vergrößerung der Zellen oder auch zu einem uneinheitlichem Schaum.^[86,93] Auch die Form der Partikel kann die Eigenschaften des Schaums beeinflussen. So beschreibt Okamoto et al., dass entlang der Zellen ausgerichtete Partikel die mechanischen Eigenschaften des Schaums verbessern^[30] und Lee et al., dass plättchenförmige Partikel die Gasdiffusion und damit die Zellstabilität beeinflussen können.^[93] Verstärkt werden kann dieser Effekt durch Füllstoffe mit einer Schichtstruktur, welche intercaliniert oder exfoliert eingesetzt werden. Hierdurch vergrößert sich auch die Oberfläche der Partikel. Ein bekanntes Beispiels dafür ist Clay.^[21,93]

Literaturbekannte Füllstoffe, die als Nukleierungsmittel wirken, sind neben Clay unter anderem: Calciumcarbonat, Carbon Nanofasern, Carbon Nanotubes, Glasfasern, Graphenoxid, Halloysit, Hydroxyapatit, nanokristalline Cellulose, Nanosilika, Natriumcarbonat-Citrat, Organoclay, Ruß, Talk, Titandioxid,^[15,86,95] oder auch verschiedene biobasierte Materialien wie Ölpalmenfasern, Holzmehl, Rindenmehl oder Stärke.^[86] Nukleierungsmittel müssen nicht unbedingt feste Substanzen sein, auch Flüssigkeiten wie Perfluoroalkane können die Nukleierung katalysieren.^[86] Die Zersetzungsrückstände von chemischen Treibmitteln wirken ebenfalls als Nukleierungsmittel. Diese haben den Vorteil, dass sie meist kleiner als normale Füllstoffe sind. Daher werden chemische Treibmittel in geringen Mengen auch bei physikalischen Schäumungsprozessen zugesetzt.^[8,53]

Die Partikel können nicht nur als Zellnukleierungsmittel wirken, sondern bei teilkristallinen Polymeren auch die Polymerkristallisation nukleieren und so die Eigenschaften der Schmelze und des festen Polymers zusätzlich beeinflussen.^[95] Als optimale Konzentration für Nukleierungsmittel wird bei unterschiedlichen Systemen ein Bereich von 5 bis 10 Gew.-% genannt. Dies wird mit der höheren Viskosität und Oberflächenspannung der Schmelze durch eine zu hohe Füllstoffkonzentration begründet.^[86,93] Neben den als Nukleierungsmittel zugesetzten Substanzen können auch andere Additive wie Flammenschutzmittel oder Pigmente die Schaumbildung als Nukleierungsmittel beeinflussen.

Neben Nukleierungsmitteln können zur Verbesserung der Schaumeigenschaften noch weitere Additive hinzugefügt werden. Darunter fallen unter anderem Kompatibilisatoren, die die Verteilung von Nukleierungsmittel mit einer zur Matrix verschiedenen Polarität verbessern.^[83] Permeationsmodifikatoren, die die Diffusion des Treibgases aus den gebildeten Zellen verlangsamen, umso einem Kollabieren der Zellen entgegen zu wirken,^[53] Modifikatoren für die Schmelzfestigkeit, die ein Reißen der Zellwände verhindern und so höhere Expansionsraten ermöglichen und zu geringerer Zellkoaleszenz führen,^[86] sowie Vernetzer, die entweder durch chemische Vernetzungsmittel oder

Strahlung Verknüpfungen zwischen den Polymerketten schaffen und so die Schmelzfestigkeit und die Stabilität der Zellwände erhöhen und die mechanischen Eigenschaften des Schaums verbessern.^[86]

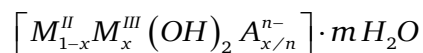
Im vorherigen Kapitel wurden die Vorteile von Wasser als Treibmittel diskutiert. Aufgrund der Eigenschaften, die ein gutes Nukleierungsmittel haben sollte, wurde eine Substanz gesucht, die zum einen als Trägermaterial für Wasser dient und zum anderen als gutes Nukleierungsmittel wirkt. Gesucht wird in diesem Fall eine plättchenförmige, anorganische Substanz, um gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Vorteilhaft sind eine polare Oberfläche und die Möglichkeit zur Exfolierung, um die Oberfläche zu vergrößern.

Resultierend aus diesen Erkenntnissen wird für diese Arbeit ein wasserhaltiges Schichtmineral gesucht. Neben den Tonmineralien zu denen beispielsweise Montmorillonit und Clay gehören, bei denen sich in der Zwischenschicht austauschbare Kationen befinden, existieren auch die als *Layered Double Hydroxide* (LDH) oder als Hydrotalcite bezeichneten Substanzen. Diese bestehen aus einer Hauptschicht und einer Zwischenschicht. Die Hauptschicht ist aus unterschiedlichen zwei- und dreiwertigen Kationen und Hydroxiden aufgebaut. In der Zwischenschicht befindet sich neben verschiedenen austauschbaren organischen oder anorganischen Anionen Wasser. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob sich diese zur Schaumbildung in Polyolefinen eignen. Dabei dient das Wasser aus der Zwischenschicht als Treibgas und das Hydrotalcit als Nukleierungsmittel. Der Hydrotalcit wäre somit ein kombiniertes Treib- und Nukleierungsmittel. Auf die Eigenschaften des Hydrotalcits wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

2.5. Hydrotalcite: Struktur und Eigenschaften

Bei den Hydrotalciten oder *Layered Double Hydroxide* (LDH) handelt es sich um Doppelschichtstrukturen aus zwei- und dreiwertigen Metallionen in der Hauptschicht, welche brucitähnlich aufgebaut sind und Zwischenschichten, welche häufig nicht stöchiometrisch aufgebauten sind. Das in der Zwischenschicht vorliegende Wasser kann ganz oder teilweise reversible entfernt werden, ohne dass sich die Kristallstruktur ändert.^[96]

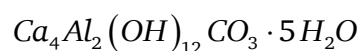
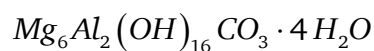
Die allgemeine Summenformel lautet:^[96,97]



Wobei das Verhältnis von $M^{II}:M^{III}$ durch die Struktur nicht festgelegt ist sondern in einem Bereich von $x=0,2$ bis $x=0,4$ liegt.^[96]

Als zweiwertige Metallionen können unter anderem Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink oder Cadmium vorkommen. An dreiwertigen Metallionen sind Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Gallium bekannt. Als Anion kommen neben Carbonat- auch Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Chlorat-, Perchlorat-, Hydroxidion und viele weitere anorganische und organische Anionen vor.^[96,98]

Für diese Arbeit werden nur das natürlich vorkommende Magnesiumhydrotalcit und das synthetische Calciumhydrotalcit betrachtet. Eine großtechnische Herstellung von Calciumhydrotalcit wird von Sauerwein et al. beschrieben.^[99] Bei beiden Hydrotalciten ist das dreiwertige Metallion Aluminium. Die Summenformel des Magnesiumhydrotalcit und des Calciumhydrotalcits lauten:^[96,98,100]



Die Kristallstruktur des Magnesiumhydrotalcits wird in Abbildung 12 dargestellt. Die Hauptschicht besteht aus kantenverknüpften $M(OH)_6$ -Oktaedern, bei denen sich die beiden Metalle, Magnesium und Aluminium, statistisch verteilt in den Zentren der Oktaeder befinden. In der Zwischenschicht befindet sich das Anion, hier Carbonat, und Wasser. Jeweils ohne eine fest lokalisierbare Position. In Abbildung 12 werden in der Zwischenschicht alle möglichen Positionen des Carbonats gleichzeitig gezeigt. Magnesiumhydrotalcit liegt in der rhomboedrischen Raumgruppe ($R\bar{3}m$) vor.^[101]

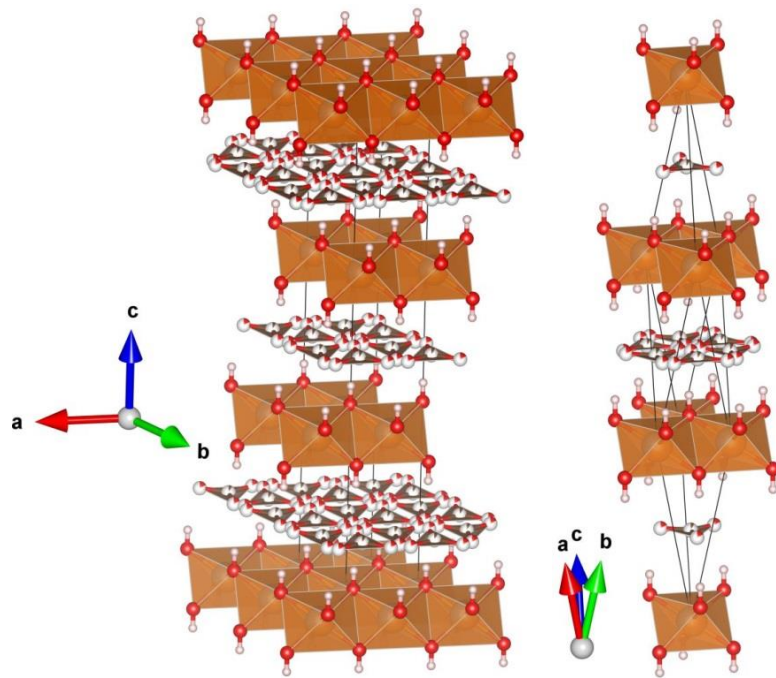


Abbildung 12: Kristallstruktur von Magnesiumhydroxalzit. Links: Darstellung der Schichten mit den Kanten der trigonalen Elementarzelle; rechts: Darstellung der rhomboedrischen Elementarzelle, nach Allmann et al. [101]

Nach Cavani et al. ist das Ca^{2+} -Ion mit einem Radius von $0,9 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $0,65 \text{ \AA}$, dem Radius des Mg^{2+} -Ion, zu groß, um in die Oktaederlücken der brucitähnlichen Schicht zu passen.^[102] Allmann beschreibt aufgrund des Ionenradius, dass das Ca^{2+} -Ion sich nicht im Zentrum des Oktaeders befindet, sondern aus diesem herausgerückt ist. Außerdem erhöht sich die Koordinationszahl des Ca^{2+} -Ion auf sieben, da dieses zusätzlich mit einem Wasser aus der Zwischenschicht koordiniert. Das Aluminium befindet sich weiterhin in gleichmäßigen Oktaedern (Abbildung 13).^[96] Aufgrund der Verzerrung liegt eine triklin Kristallstruktur (P1) vor.^[103]

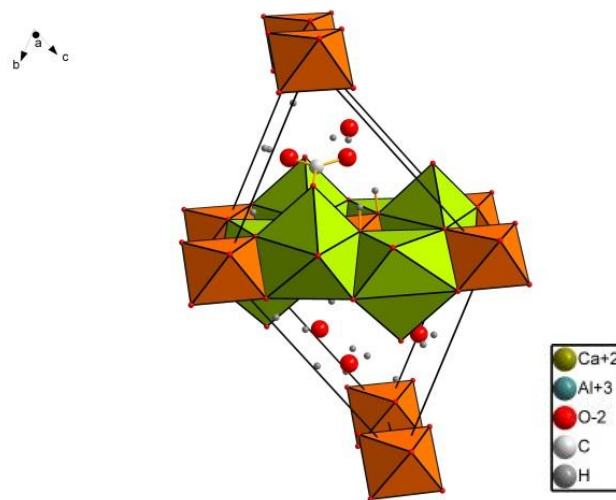


Abbildung 13: Kristallstruktur von Calciumhydroxalzit; nach Francois et al. [103]

In Tabelle 5 werden die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften des Magnesium- und des Calciumhydrotalcits miteinander verglichen.

Tabelle 5: Vergleich der Eigenschaften von Magnesium- und Calciumhydrotalcit im Bereich Schichtebenenabstand und Wasserabgabe.

Substanz	Schichtebenenabstand	Korrespondierende Netzebene	Wasserabgabe bis 250°C berechnet	Wasserabgabe bis 250°C gemessen
Mg-Hydrotalcit	0,79 nm ^[104,105]	(003) ^[105]	12 % ^[98]	13,7 % ^[98]
Ca-Hydrotalcit	0,76 nm ^[103]	(011) ^[103]	15,8 % ^[98]	15,8 % ^[98]

Der Schichtebenenabstand setzt sich aus der Dicke der Hauptschicht und der Zwischenschicht zusammen. Die Hauptschicht liegt dabei bei ca. 0,48 nm und die Zwischenschicht bei minimal 0,28 nm (Wert für eine einfache Wasserschicht). Bei kleineren Anionen wie Hydroxid, Halogeniden oder auch bei dem flach eingebauten Carbonat ist die Dicke der Zwischenschicht nicht oder nur geringfügig größer als bei einer (theoretischen) reinen Wasserschicht.^[96]

Die in Tabelle 5 aufgeführte, theoretische Wasserabgabe berechnet sich aus den oben gezeigten Summenformeln. Puttaswamy et al. haben die Wasserabgabe mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) in Luft mit einer Heizrate von 2,5 K/min bestimmt. Der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Massenverlust wird dabei als beginnende Zersetzung der Hauptschicht gedeutet. Die Dehydration des Magnesiumhydrotalcits wird dabei als vollständig, die des Calciumhydrotalcits als teilweise reversible beschrieben.^[98] Allmann beobachtet beim Magnesiumhydrotalcit bis 100 °C die Abgabe von ca. einem Drittel des Kristallwassers und ab 200 °C eine beginnende Dehydroxylation.^[96]

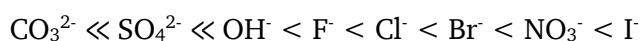
Statt dem Carbonatanion ist es möglich eine Vielzahl anderer Substanzen in die Zwischenschicht einzubauen. Durch den Einbau anderer Zwischenschichtanionen können verschiedenen Eigenschaften der LDHs variiert werden. Für diese Arbeit sind vor allem die bessere Kompatibilität mit Polymeren^[106] und die Möglichkeit der Exfolierung oder Delaminierung bedeutsam.^[107] Für den Austausch der Zwischenschichtanionen gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird direkt bei der Synthese des LDHs ein anderes Anion eingebaut oder dieses wird nachträglich ausgetauscht. Die zweite Variante wird in diese Arbeit verwendet.

Carlino beschreibt für den Austausch des Anions gegen eine Carbonsäure verschiedene Methoden.^[108]

- Agitation des LDHs in einer Lösung der Carbonsäure oder des Carboxylats.

- Calcinierung des LDHs bei 450 °C, mit dem Ziel der Rehydratation umso die Reaktivität zu erhöhen, anschließende Agitation in einer Lösung der Carbonsäure oder des Carboxylats.
- Austausch des Anions in einer Schmelze der Carbonsäure oder des Carboxylats.
- Austausch des vorhandenen Anions durch Glycerin und dieses in einem weiteren Schritt gegen die gewünschte Carbonsäure.

Für den direkten Austausch der Anionen muss beachtet werden wie stark diese in der Struktur gehalten werden. Die Reihenfolge für den Austausch lautet wie folgt:



Wobei die Austauschbarkeit der Anionen von links nach rechts zunimmt. Ein direkter Austausch ausgehend von Carbonat oder Sulfat ist somit nicht oder nur in geringen Mengen möglich.^[108]

Nach den vier vorgestellten Methoden wurde in der Literatur eine große Anzahl an verschiedenen organischen Substanzen in unterschiedliche LDHs eingebaut. Eingebaut wurden bisher unter anderem verschiedene Carbonsäuren,^[108–112] Sulfate und Sulfonate^[111,113] jeweils sowohl linear als auch mit Ringsystemen oder Verzweigungen mit unterschiedlicher Anzahl an Funktionalitäten. Aber auch Polymere^[106] und weitere anorganische Anionen wie Eisencyanid oder Phosphat wurden bereits in die Zwischenschicht eingebaut.^[114] Die Reaktionsbedingungen sind dabei abhängig davon, welches Anion ersetzt werden soll und ob das Mineral zuvor dehydriert wurde. Gefunden wurden Reaktionen (mit Lösungsmitteln) sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C. Die Reaktionsdauer beträgt bis zu vier Tagen.^[105,111,113] Der Nachweis einer erfolgreichen Modifikation erfolgt in den meisten Fällen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, da die neuen Anionen meist größer sind als die zuvor eingebauten, so dass eine Verschiebung der betroffenen Reflexe erfolgt.^[104,105,108–113]

Die Vergrößerung des Schichtebenenabstandes und damit auch die Reflexlage hängen davon ab, wie die Anionen in die Zwischenschicht eingebaut werden. Sie können eine einfache oder eine doppelte Schicht ausbilden. Moleküle mit längeren unverzweigten Ketten, beispielsweise Alkylketten, können in verschiedenen Formen vorliegen. Einige dieser Möglichkeiten werden in Abbildung 14 gezeigt. Variiert werden, kann zum einen die Konformation der Ketten, also ob die Ketten in all-trans- oder in cis-trans-Konformation oder mit unterschiedlichen Anteilen an gauche-Konformationen vorliegen. Auch der Winkel zwischen Kette und Hauptschicht, der sogenannte Inklinationswinkel, kann variieren.^[115–119]

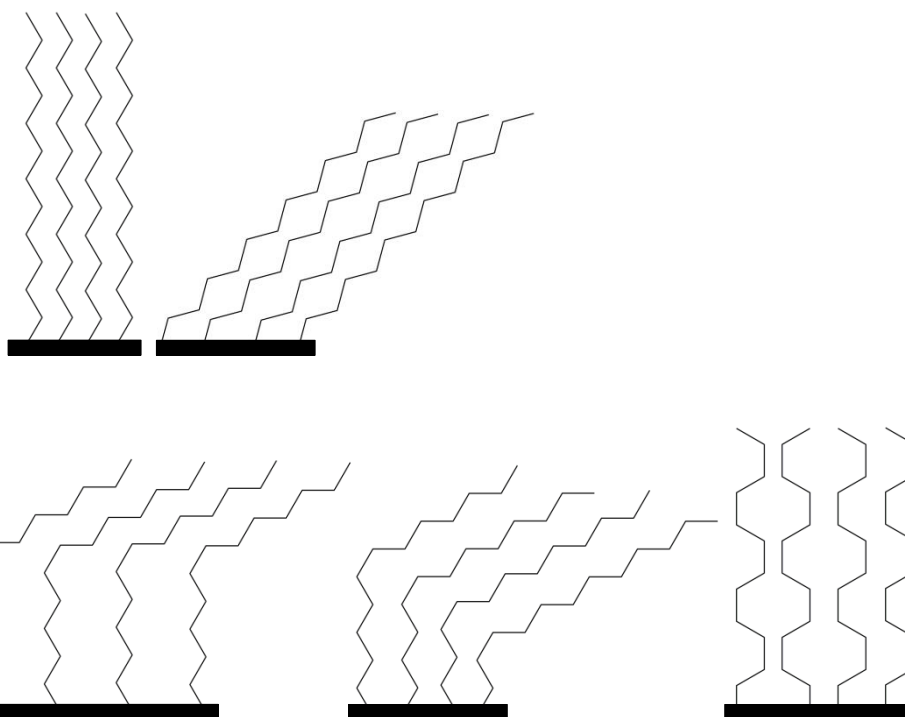


Abbildung 14: Auswahl an verschiedenen, möglichen Kettenkonformation. Oben: all-trans Konformationen; rechts mit Inklinationswinkel $\neq 90^\circ$, Unten verschiedene Konformationen mit unterschiedlichen Anteil an gauche-Konformationen, in Anlehnung an.^[115–117]

Die Einsatzmöglichkeiten für Hydrotalcite sind vielfältig. Sie werden unter anderem als Trägermaterialien für verschiedene Katalysatoren meist in calcinierter Form eingesetzt. Auch in der Zwischenschicht können katalytisch aktive Substanzen immobilisiert werden. Reaktionen, bei denen Hydrotalcite als Trägermaterialien eingesetzt werden, sind beispielsweise Ziegler-Polymerisationen von Olefinen, oxidative Dehydrogenation von n-Butan, enzymatische Herstellung von Penicillin, photokatalytische Reaktionen und selektive Reduktionen.^[99,120] Hydrotalcite können auch selbst als Katalysatoren wirken. Beispiele sind hier: Claisen-Kondensation, Epoxidierung von Nitrilen oder Styrol, Umesterungen, Michael-Addition an Methylacrylaten, Knoevenagel-Kondensation und Meerwein-Ponndorf-Verley.^[99,120] Da Hydrotalcite Katalysatorgifte wie SO_x oder NO_x abfangen, können sie andere Katalysatoren beispielsweise in der ölverarbeitenden Industrie schützen.^[120] Vorteile von Katalysatorsystemen mit Hydrotalciten ist ihre oft hohe Lebenszeit, ihre gute Rezyklierbarkeit und ihre geringe Neigung zum Leaching.^[120]

Aufgrund der Austauschbarkeit der Anionen in der Zwischenschicht, eignen sich Hydrotalcite auch zur Dekontamination. Dabei werden in meist calcinierte Hydrotalcite verschiedene Anionen gebunden. Dies können sowohl organische als auch anorganische Substanzen sein. Teilweise können auch polare organische Verbindungen und sogar Kationen aufgenommen werden. Einsatzmöglichkeiten sind hier Industrieabwässer oder auch Industrieprodukte mit Verunreinigungen wie zum Beispiel Farbstoffen. Die Aufnahme erfolgt dabei nach einem Memory-Effekt.^[120]

In der Pharmazie werden Hydrotalcite bereits seit den 1980ern zur Pufferung von Magensäure und zur Entfernung von Phosphatanionen aus dem Magen-Darm-Bereich (gegen Hyperphosphatämie) eingesetzt. Neuere Anwendungen befassen sich mehr mit dem Einbau von Wirkstoffen in die Zwischenschicht, zur kontrollierten Freisetzung dieser. Vorteilhaft wird hier vor allem die meist gegebene Biokompatibilität und die in einem breiten Bereich variable Zusammensetzung gesehen.^[120]

Als Polymeradditiv werden Hydrotalcite hauptsächlich zum Einfangen von Chlorwasserstoff verwendet. Dieses entsteht bei der thermischen Zersetzung und/oder Photolyse von chlorhaltigen Polymeren wie Polyvinylchlorid.^[120,121] Aber auch im Bereich des Flammenschutzes können Hydrotalcite zu Verbesserungen führen, da sie im Vergleich zu anderen anorganischen Hydroxiden die Wärmefreisetzungsrate, die Gastemperatur und die Rauchmenge reduzieren.^[99,120]

Anwendungen, bei denen die Wasserabgabe zur Schaumbildung genutzt wird, sind bisher nicht literaturbekannt.

3. Aufgabenstellung

Eine geeignete Methode zum Schäumen von *linear low density* Polyethylen ist bisher nicht bekannt und die bisher eingesetzten Treibmittelsysteme weisen in verschiedenen Bereichen große Nachteile auf. Von den verschiedenen Polyolefinen ist LLDPE besonders schwierig zu schäumen, da es nur eine geringe Anzahl an Seitenketten aufweist und seine Dehnviskosität somit gering ist.^[28]

Aufgrund seiner guten Umweltverträglichkeit und breiten Verfügbarkeit wurde Wasser als Treibgas ausgewählt. Für eine einfache Dosierung muss das Wasser mit einem Carrier in eine feste rieselfähige Form überführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll herausgefunden werden, ob sich *Layered Double Hydroxide* als kombiniertes Treib- und Nukleierungsmittel für eine Schaumbildung eignen. Dazu werden zwei ausgewählte Substanzen dieser Schichtminerale, Magnesiumhydrotalcit und Calciumhydrotalcit, zusammen mit LLDPE extrudiert und die entstandenen Produkte analysiert.

Eine Übersicht über die geplanten Variationen des Treibmittelsystems ist in Abbildung 15 dargestellt.

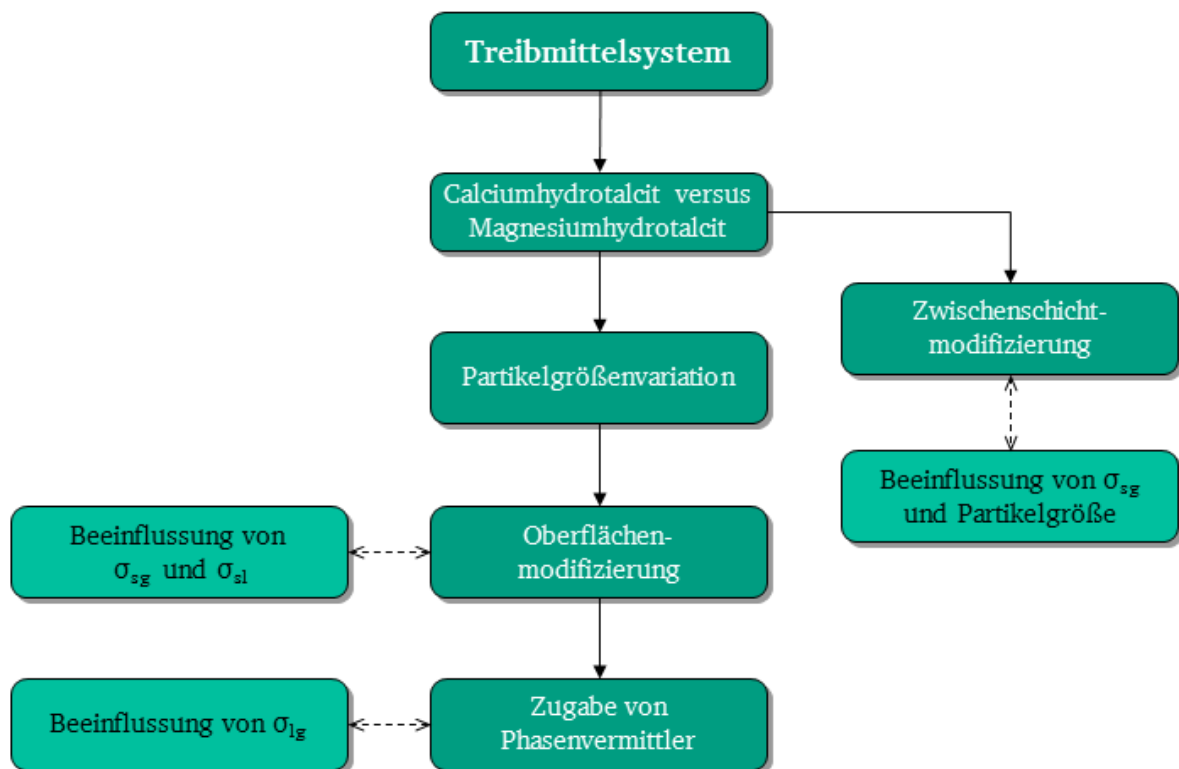


Abbildung 15: Übersicht über die geplanten Variationen des Treibmittelsystems und der beeinflussten Parameter. Dabei wird mit der Substanz mit der die jeweils besten Ergebnisse erhalten werden, die nächste Variation durchgeführt.

Eine Variation der Partikelgröße dient der Überprüfung der Übertragbarkeit der von Han et al.^[26] und Ramesh et al.^[94] herausgefundenem Zusammenhang zwischen der der Partikelgröße und der Effektivität als Zellnukleierungsmittel auf ein Hydrotalcit LLDPE System.

Hydrotalcite sind aufgrund ihrer Hydroxidgruppen auf der Oberfläche hydrophil. Das Matrixpolymer LLDPE ist hydrophob. Somit besteht zwischen dem Nukleierungsmittel und dem Treibgas Wasser anziehende und zwischen dem Matrixpolymer und den beiden anderen Komponenten abstoßende Wechselwirkungen. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Hydrotalcit und LLDPE können die Verarbeitung negativ, beispielsweise durch eine schlechte Füllstoffverteilung, beeinflussen. Der Vergleich erfolgt durch die Verwendung von unmodifiziertem und mit Stearinsäure oberflächenmodifiziertem Hydrotalcit. Diese Oberflächenbeschichtung erhöht auch die Rieselfähigkeit der Substanz und erleichtert so die Verarbeitung. Untersucht wird im Rahmen dieser Arbeit, in welchem Ausmaß durch die Oberflächenmodifizierung die Verarbeitung verbessert und wie stark dadurch die Zellbildung verschlechtert wird.

Die Zellnukleierung verbessert sich, wenn die entsprechende Aktivierungsenergie kleiner wird. Nach Formel 3 bis 5 kann dies durch einen kleineren Kontaktwinkel zwischen Zellkeim und Nukleierungsmittel erreicht werden. Um den Kontaktwinkel zu ändern, müssen die Oberflächenspannungen zwischen Zelle und Polymermatrix kleiner, bzw. die Oberflächenenergie zwischen Füllstoff und Matrix größer werden. Beides kann durch die Zugabe eines Phasenvermittlers zu dem Matrixmaterial erreicht werden. Zusätzlich wird dadurch die Verteilung des Füllstoffes im Polymer verbessert. Als Phasenvermittler werden in dieser Arbeit verschiedene maleinsäureanhydridhaltige und ein acrylsäurehaltiges Copolymere eingesetzt.

Neben der Oberflächenmodifizierung können schichtartig aufgebaute Mineralien auch zwischenschichtmodifiziert werden. In dieser Arbeit wird dazu Dodecylsulfat verwendet. Dieses soll durch seine Alkylkette die Verteilung des Hydrotalcits im Polymer verbessern und durch eine Delaminierung die Partikeloberfläche vergrößern und so die Zellnukleierung verbessern.

Eine Bewertung der Schaumqualität erfolgt anhand von Dichtemessungen, Zelllängenvergleiche aus Lichtmikroskopieaufnahmen, Zellverteilung über den Probenquerschnitt aus Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen sowie mechanische Eigenschaften, bestimmt mittels Zugdehnungsversuchen. Eine Übersicht über die praktischen Schritte wird in Abbildung 16 dargestellt.

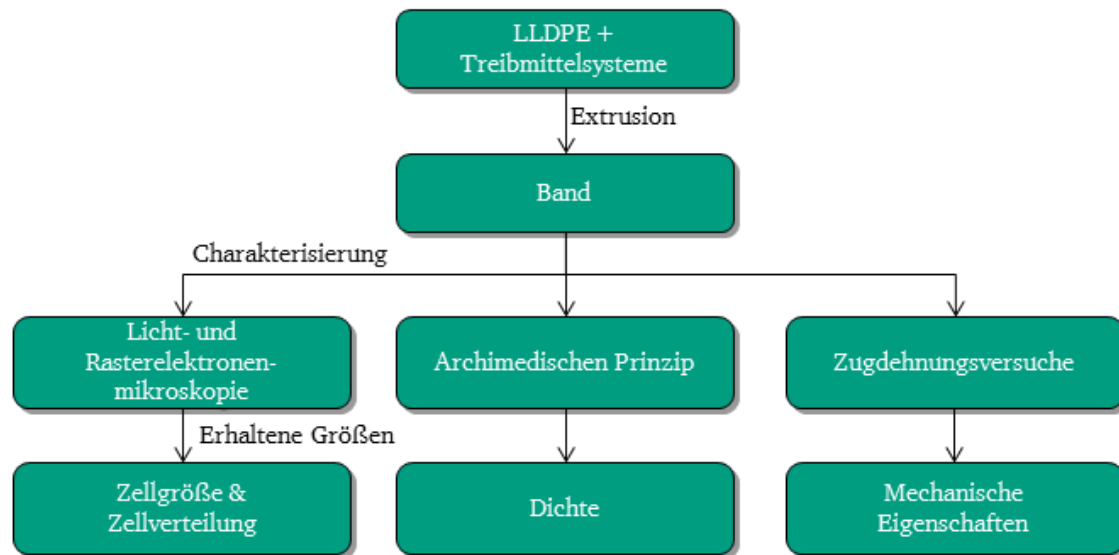


Abbildung 16: Übersicht über die geplanten Schritte zur Bewertung eines Treibmittelsystems.

Ziel dieser Arbeit ist es mit Hydrotalciten und den genannten Variationen einen Schaum aus LLDPE mit möglichst geringer Dichte und möglichst geringer Zelllänge zu erhalten. Idealerweise weist der Schaum eine möglichst enge Zelllängenverteilung und eine gleichmäßige Verteilung der Zellen über die Probe auf. Durch die verschiedenen Variationen des Füllstoffes sollen die Einflussfaktoren auf die Schaumbildung mit LLDPE aufgeklärt werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher polymeren Strukturen der Vermittler soll herausgefunden werden, welche Vermittlerstruktur die Schaumbildung optimal unterstützt. Ziel ist es den Mechanismus der Schaumbildung mit Hydrotalciten zu verstehen und somit gezielt steuern zu können um Empfehlungen für zukünftige Herstellungen zu geben.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vergleich zwischen Magnesium- und Calciumhydrotalcit

4.1.1. Thermogravimetrische Eigenschaften zweier ausgewählter Hydrotalcite

Entsprechend der Aufgabenstellung muss zunächst herausgefunden werden, ob mit einem oder beiden der ausgewählten Hydrotalcite ein Polyethylen geschäumt werden kann. Dazu werden zunächst die Eigenschaften eines Magnesium-Aluminium-Hydrotalcits und eines Calcium-Aluminium-Hydrotalcits miteinander verglichen. Das Magnesiumhydrotalcit wird im Folgenden mit *MgHf* und das Calciumhydrotalcit mit *CaHf* abgekürzt. Diese beiden Hydrotalcite werden ausgewählt, weil sie beide einen d(50)-Wert von ca. 500 nm aufweisen und ihre spezifischen Oberflächen mit 10,4 m²/g (Calciumhydrotalcit) bzw. 11,6 m²/g (Magnesiumhydrotalcit) ähnlich sind (Herstellerangaben).

Von beiden Füllstoffen wird die thermische Zersetzung im Stickstoffstrom gemessen. In Abbildung 17 werden für beide Substanzen der Massenverlust gegen die Temperatur aufgetragen.

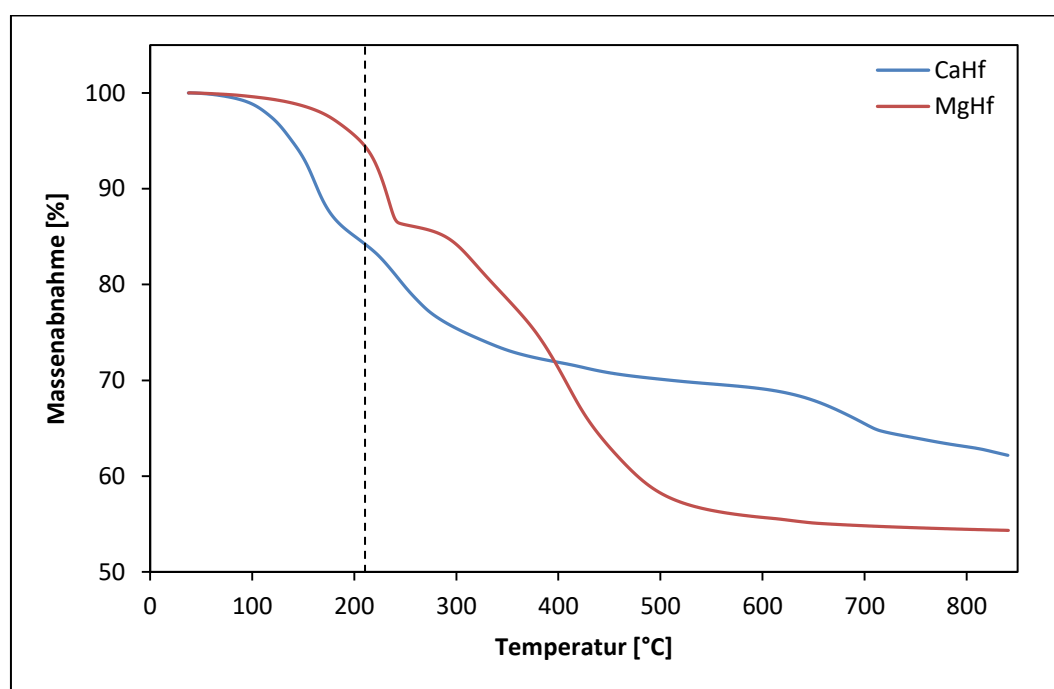


Abbildung 17: Thermogravimetrische Analyse von *CaHf* (Calciumhydrotalcit) und *MgHf* (Magnesiumhydrotalcit), gestrichelte Linie 210 °C (der maximal eingestellten Temperatur während der Extrusion).

Beide Füllstoffe weisen bis 100 °C nur einen geringen bis gar keinen Massenverlust auf, so dass der Wasserverlust über den Feeder vernachlässigbar sein wird. Bis 210 °C (der maximal eingestellten Temperatur während der Extrusion) liegt der Massenverlust für das Magnesiumhydrotalcit bei 5,5 % und für das Calciumhydrotalcit bei 15,8 % bezogen auf die Ausgangsmasse. Die beiden Substanzen

geben zunächst Kristallwasser aus der Zwischenschicht ab und bei höheren Temperaturen zersetzt sich zunächst die Hauptschicht unterer weiterer Wasserabspaltung bis bei noch höheren Temperaturen auch Kohlenstoffdioxid frei wird.^[96]

Der anhand der Summenformeln berechnete Wasseranteil liegt für Magnesiumhydrotalcit bei 11,9 % und bei Calciumhydrotalcit bei 15,8 %.^[98] Bis zur Extrusionstemperatur von 210 °C wird somit aus dem verwendeten Calciumhydrotalcit das Wasser vollständig ausgetrieben, bei dem Magnesiumhydrotalcit ca. 50 % des vorhandenen Wassers.

4.1.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen

4.1.2.1. Dichte und Zellmorphologie

Da beide Hydrotalcite bis zu der maximal eingestellten Temperatur im Extruder Wasser abgeben, können sie möglicherweise als Carrier für Wasserdampf zur Schaumbildung in LLDPE dienen. Die beiden Füllstoffe werden daher in ein LLDPE eingearbeitet. Eine genaue Beschreibung der Extrusionsparameter sind in Kapitel 7.3 Compoundierung zu finden.

Magnesiumhydrotalcit (*MgHf*) und Calciumhydrotalcits (*CaHf*) werden jeweils mit vier Konzentrationen mit äquidistanter Verteilung bis maximal 20 Gew.-% (5, 10, 15 und 20 Gew.-%) eingearbeitet. Eine Extrusion von höheren Konzentrationen ist mit dem verwendeten Extruder nicht möglich. Die Bänder mit Magnesiumhydrotalcit sind homogen, leicht opak und ohne Zellen. Bei der Einarbeitung des Calciumhydrotalcits (*CaHf*) sind bereits ab 5 Gew.-% Füllstoffkonzentration Zellen vorhanden. Daher werden zusätzlich zu den bereits hergestellten Messpunkten, weitere Bänder mit den Konzentrationen 1; 2,5; 7,5; 12,5 und 17,5 % hergestellt. Bereits ab 1 Gew.-% Füllstoffe sind vereinzelte Zellen vorhanden. Die mittels archimedischen Prinzips in Wasser bestimmte Dichte der Proben mit Füllstoff und die Dichte eines Bandes ohne Zusätze sind in Abbildung 18 aufgetragen.

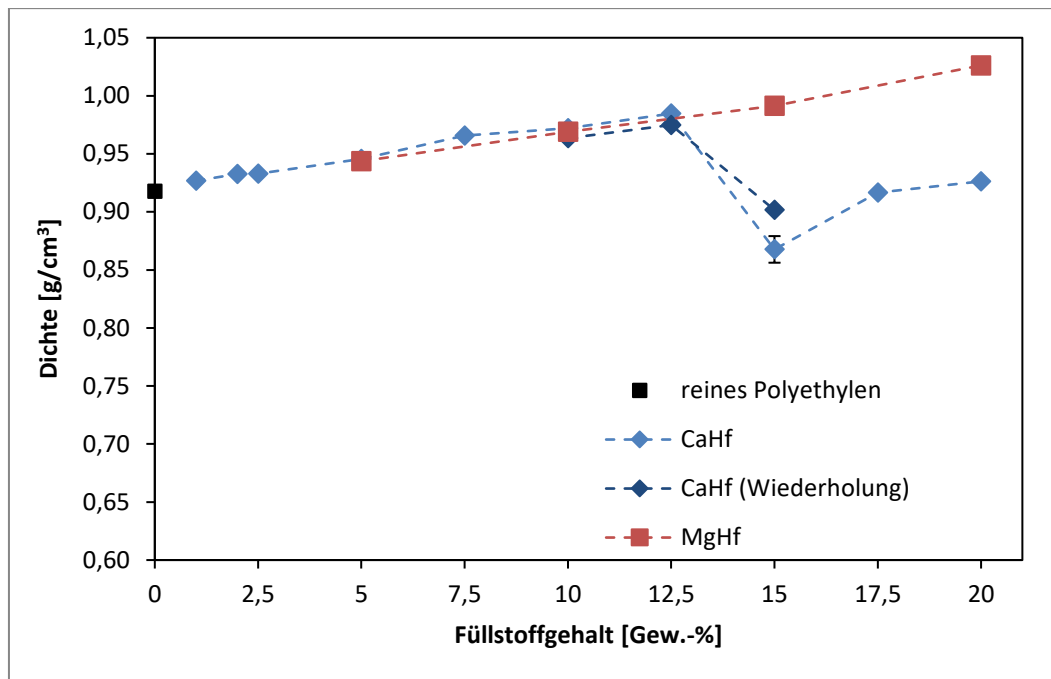


Abbildung 18: Dichte von Bändern mit *CaHf* (Calciumhydrotalcit) und *MgHf* (Magnesiumhydrotalcit) bei verschiedenen Konzentrationen in LLDPE eingearbeitet.

Die gemessene Dichte des extrudierten Polyethylens ohne Zusätze beträgt $0,918 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$, die Dichteangabe des Materials vom Hersteller liegt mit $0,92 \text{ g/cm}^3$ ^[122] nur minimal darüber. Die Dichten der Proben mit Füllstoff steigen bei beiden Hydrotalciten mit steigendem Füllstoffgehalt linear an. Ab 15 Gew.-% *CaHf* sinkt die Dichte auf $0,87 \text{ g/cm}^3$ und steigt anschließend wieder an. Auch bei einer Wiederholung der Extrusion konnte diese Dichtereduktion erneut beobachtet werden. Die Dichten der Proben mit Magnesiumhydrotalcit hingegen steigen weiter bis bei 20 Gew.-% *MgHf* die Dichte bei $1,03 \text{ g/cm}^3$ liegt.

Eine weitere Charakterisierung erfolgt nur mit den Bändern mit Calciumhydrotalcit (*CaHf*), da in den Bänder mit Magnesiumhydrotalcit (*MgHf*) keine Zellen vorhanden sind.

Wie im Kapitel theoretische Grundlagen beschrieben ist die Expansionsrate eine Größe, welche häufig verwendet wird, um die Qualität von Schäumen zu beurteilen. In Abbildung 19 wird daher beispielhaft die Expansionsrate der Bänder mit Calciumhydrotalcit im Vergleich zu deren Dichte aufgetragen. Die Expansionsrate wurde mit Formel 7 berechnet.

$$Exp. = \frac{d_{\text{Schaum}}}{d_{\text{ungeschäumt}}}$$

7

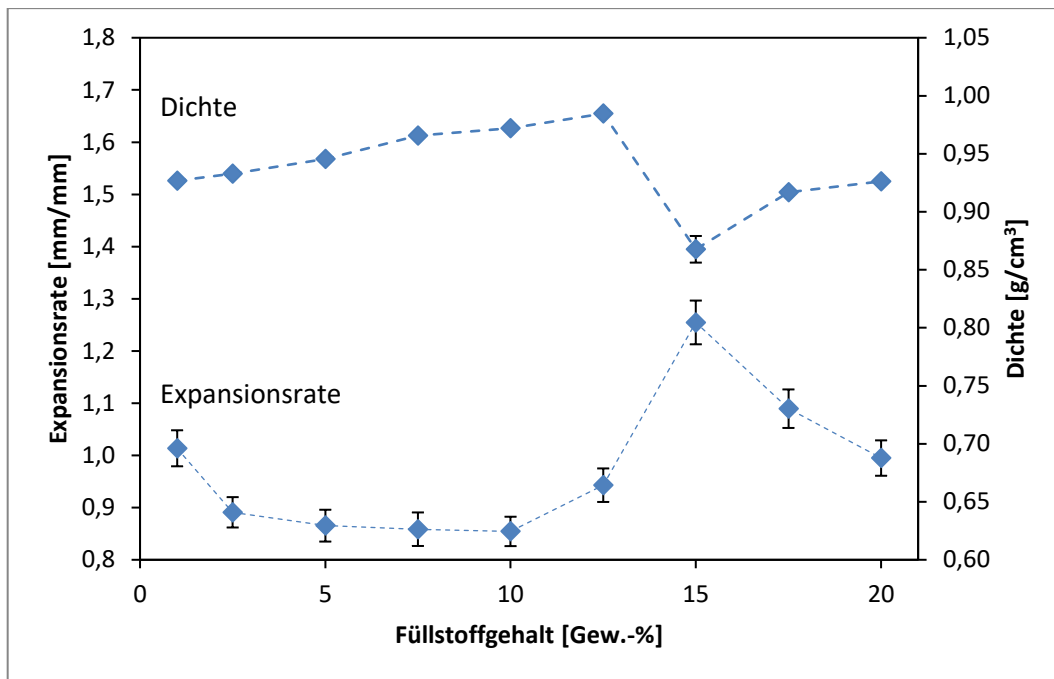


Abbildung 19: Dichte (oben) im Vergleich zur Expansionsrate (unten) von Bändern der Konzentrationsreihe mit Calciumhydrotalcit ($CaHf$).

Die Expansionsrate verläuft näherungsweise komplementär zur Dichte. Die Expansionsrate ist neben dem Aufschäumungsprozess auch vom Durchsatz abhängig. Aufgrund der Verwendung eines volumetrischen Feeders sind die Dosierschwankungen größer als bei einem gravimetrischen. Zusätzlich neigt die Polymer-Füllstoffmischung zum Brückenbilden im Feeder. Bei den folgenden Proben wird daher nur die Dichteänderung ausgewertet.

Eine schnelle, einfache Methode zur Charakterisierung der Zellgröße bietet die Lichtmikroskopie. Dazu werden Durchlichtaufnahmen der Bänder gemacht. Von ausgewählten Proben der Konzentrationsreihe mit $CaHf$ werden im Folgenden Lichtmikroskopieaufnahmen mit 5-facher und 10-facher Vergrößerung gezeigt. Die Aufnahmen werden so angefertigt, dass die Extrusionsrichtung jeweils von links nach rechts verläuft.

In Abbildung 20 werden die Proben mit bis zu 12,5 Gew.-% oder weniger $CaHf$ gezeigt. Mit steigendem Füllstoffgehalt steigt die Zellanzahl, wobei jeweils einige größere Zellen neben einer steigenden Anzahl kleiner Zellen vorliegen.

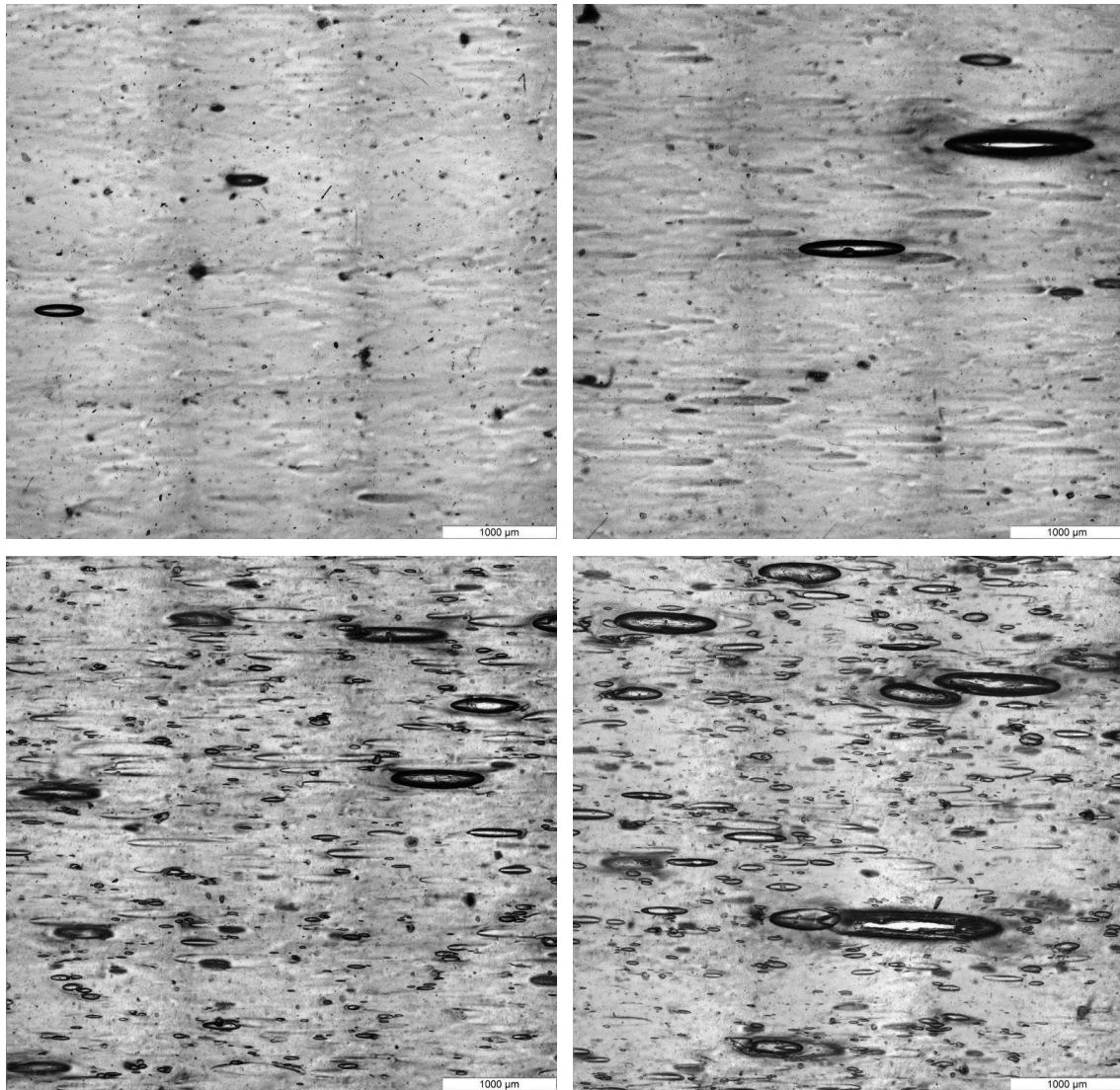


Abbildung 20: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 2 Gew.-% (oben links), 5 Gew.-% (oben rechts), 10 Gew.-% (unten links) bzw. 12,5 Gew.-% (unten rechts) Calciumhydrogencalcit ($CaHf$).

Betrachtet man die Zellform, so liegen hauptsächlich längliche, ovale Zellen vor. Von diesen wird mit dem Programm imageJ^[123] (Version 1.52a) die Länge der Zellen in Extrusionsrichtung bestimmt. Diese ist meist der längste Durchmesser der Zellen. Der Mittelwert der Zelllängen ist in Abbildung 21 inklusive der Standardabweichung als Fehlerbalken gegen den Füllstoffanteil aufgetragen. Bei den Proben mit 2,5 und 5 Gew.-% $CaHf$ fließen alle in zwei Mikroskopieaufnahmen sichtbaren Zellen (fünf Zellen bei 2,5 Gew.-% Calciumhydrogencalcit und 22 bei 5 Gew.-% Calciumhydrogencalcit) in die Berechnung mit ein, bei 10 und 12,5 Gew.-% $CaHf$ jeweils 50 ausgewählte Zellen. Abgesehen von der geringen Anzahl an Zellen, die bei den beiden niedrigeren Konzentrationen an Füllstoff in die Auswertung mit einfließen, ist auch die gewählte Methode für die Zelllängenauswertung an sich fehleranfällig. So werden die Zelllängen nicht automatisiert, sondern mittels *freehand lines* bestimmt. Die Auswahl der Zellen erfolgt durch willkürliche Wahl eines Bereiches, welcher sich mittig im Band befindet. In diesem werden von oben nach unten alle Zellen vermessen, bis 50 Messwerte vorhanden sind. Problematisch dabei ist das Erfassen

von sehr kleinen Zellen, da diese durch geringe Kontraste nur schwer erkennbar sind und Zellen, die eine Form aufweisen, welche von einer ovalen Form stark abweichen.

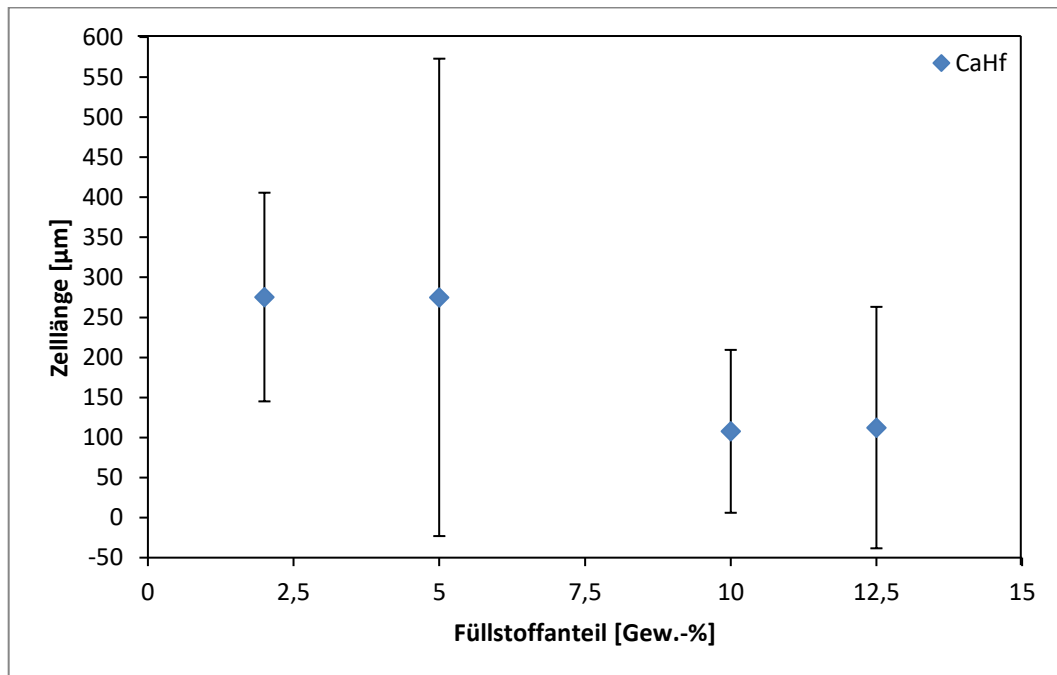


Abbildung 21: Zellenlängen von vier Bändern, welche zwischen 2 und 12,5 Gew.-% Calciumhydrotalcit (*CaHf*) enthalten. Bei 2 und 5 Gew.-% werden von zwei Mikroskopieaufnahmen alle Zellen (fünf bzw. 22) vermessen, bei den beiden anderen Konzentrationen werden 50 repräsentative Zellen ausgewählt.

Der Mittelwert der Zelllänge ist durch die in den Mikroskopieaufnahmen (Abbildung 20) sichtbare breite Verteilung der Zellgrößen nur von geringer Aussagekraft. Daher werden in Abbildung 22 die Zelllängen als Verteilung dargestellt.

Die Anzahl der Zellen mit einer Zelllänge in Extrusionsrichtung größer als $150\text{ }\mu\text{m}$ ist bei den vier untersuchten Proben sehr ähnlich. Die Anzahl der kleineren Zellen hingegen vergrößert sich bei Erhöhung des Füllstoffanteils deutlich. In keiner dieser Proben sind Zellen mit einer Länge von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ sichtbar.

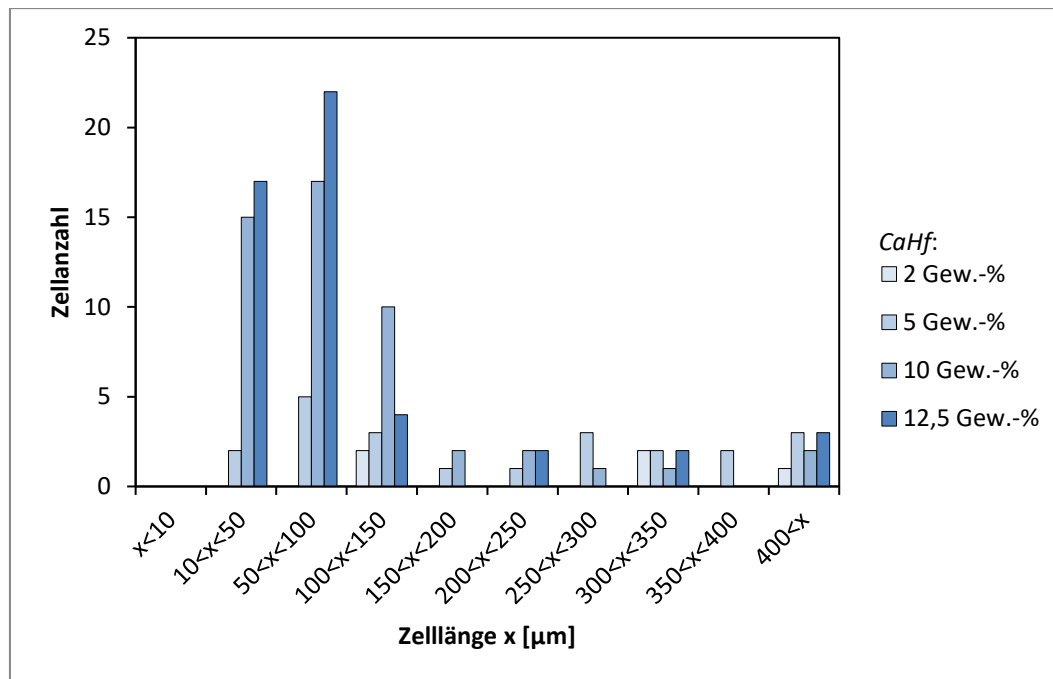


Abbildung 22: Zellenlängenverteilung von vier Bändern, welche zwischen 2 und 12,5 Gew.-% Calciumhydroxylalcat (*CaHf*) enthalten. Bei 2 und 5 Gew.-% werden von zwei Mikroskopieaufnahmen alle Zellen (fünf bzw. 22) vermessen, bei den beiden anderen Konzentrationen werden 50 repräsentative Zellen ausgewählt.

Ab 15 Gew.-% *CaHf* sind in den Lichtmikroskopieaufnahmen keine großen Zellen, aber deutlich mehr kleine Zellen sichtbar. In Abbildung 23 werden die Probe mit 15 Gew.-% *CaHf* bei 5- und 10-facher und die Proben mit 17,5 und 20 Gew.-% Calciumhydroxylalcat bei 5-facher Vergrößerung gezeigt.

Mittels Aufsicht auf die Proben ist keine ungleichmäßige Verteilung der Zellen mit mehr als 12,5 Gew.-% *CaHf* erkennbar.

Die Form der Zellen, gut erkennbar in der 10fachen Vergrößerung der Probe mit 15 Gew.-% Füllstoff (oben rechte), weicht teilweise von einer ovalen Form ab. Dies lässt auf stattgefundene Zellkoaleszenz schließen. Mit steigender Füllstoffkonzentration nimmt diese weiter zu, da mehr Zellen mit unregelmäßiger Form und in einigen Fällen miteinander verbundene Zellen sichtbar sind.

Von den Bändern mit 15, 17,5 und 20 Gew.-% *CaHf* wird die Zellenlängenverteilung ausgehend von den Lichtmikroskopieaufnahmen bestimmt. Diese ist in Abbildung 24 aufgetragen.

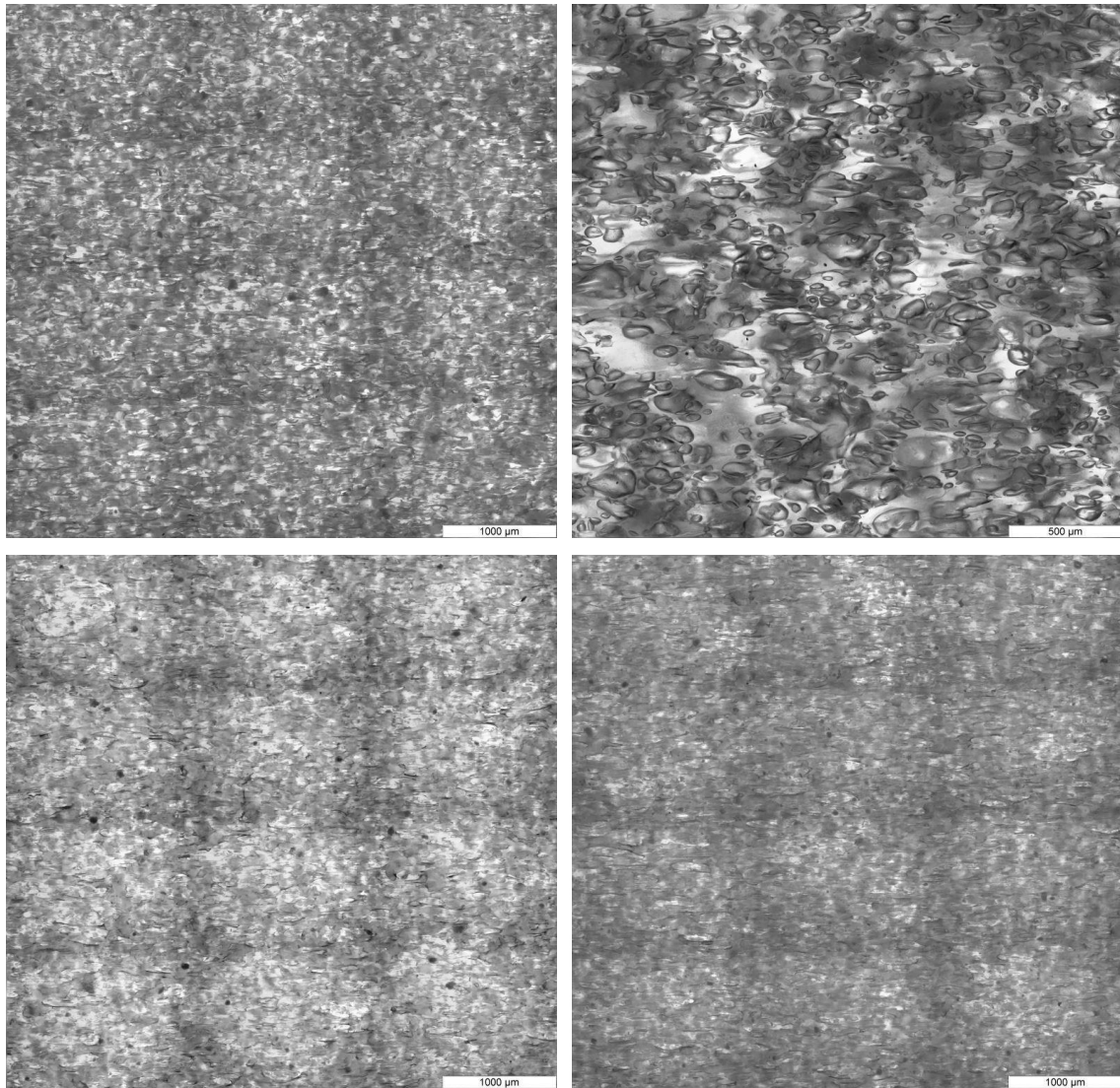


Abbildung 23: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 15 Gew.-% (oben links mit 5-facher und oben rechts mit 10-facher Vergrößerung), 17,5 Gew.-% (unten links) bzw. 20 Gew.-% (unten rechts) Calciumhydrotalcit ($CaHT$).

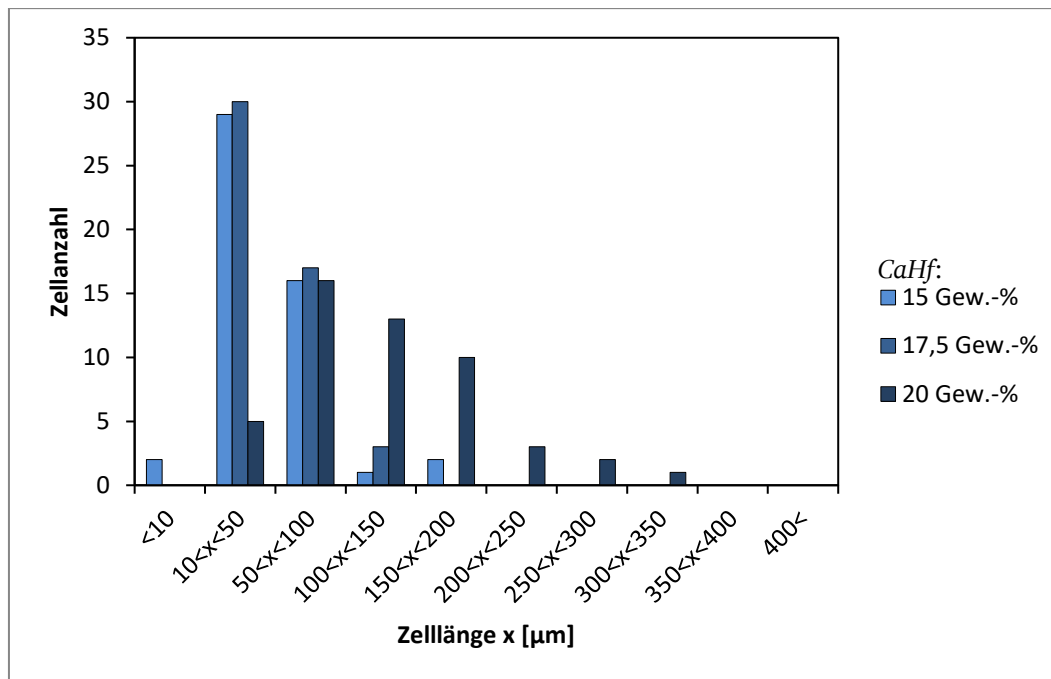


Abbildung 24: Zellenlängenverteilung von vier Bändern, welche zwischen 15 und 20 Gew.-% Calciumhydrotalcit (*CaHf*) enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

Die Zellenlängenverteilungen der beiden Proben mit 15 bzw. 17,5 Gew.-% *CaHf* unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Bei 15 Gew.-% *CaHf* sind im untersuchten Bereich jeweils zwei Zellen mit einer Länge von weniger als 10 μm und mit einer Länge von mehr als 150 μm vorhanden. Bei 17,5 Gew.-% des Füllstoffes werden keine Zellen von weniger als 10 μm und keine Zellen mit mehr als 150 μm gemessen. Dafür ist bei der Probe mit der höheren Konzentration die Anzahl an Zellen mit einer Länge zwischen 100 und 150 μm größer als bei der Probe mit 15 Gew.-% Füllstoff. Mit 20 Gew.-% *CaHf* sind insgesamt mehr größere und weniger kleinere Zellen im Vergleich zu den Proben mit 15 bzw. 17,5 Gew.-% *CaHf* vorhanden.

Mit Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Kaltbrüche der Bänder kann die Zelleverteilung über die Banddicke betrachtet werden. Da außerdem keine Überlagerung von verschiedenen Ebenen stattfindet, können die Zellformen gut betrachtet werden. In Abbildung 25 ist beispielhaft die Bruchkante der Probe mit 15 Gew.-% *CaHf* dargestellt. Gut erkennbar sind die unebene Oberfläche des Bandes und einzelne Zellen, die nach außen hin geöffnet vorliegen, die Zellen im Inneren der Probe sind rundlicher und liegen größtenteils geschlossenzellig vor. Die Zellanzahl nimmt zu den Rändern der Probe zu. Eine Ausrichtung der Füllstoffpartikel ist weder entlang der Extrusionsrichtung noch in Abhängigkeit von den Zellen erkennbar. Die Füllstoffe sind in den untersuchten Bändern gleichmäßig verteilt und es sind keine Agglomerate sichtbar.

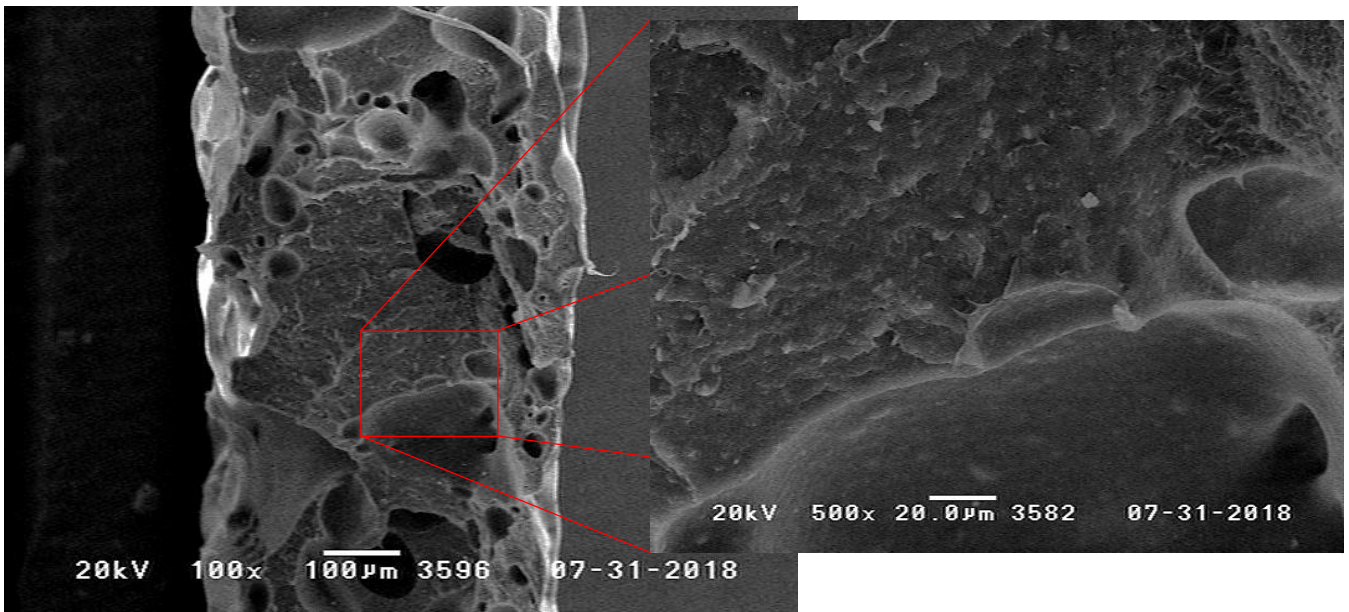


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Probe mit 15 Gew.-% Calciumhydroxalat (*CaHf*) mit 100- und 500facher Vergrößerung.

Mit 20 Gew.-% des *CaHf* ist die Verteilung der Zellen über die Banddicke etwas gleichmäßiger, aber auch hier ist vor allem die in Abbildung 26 rechts dargestellte Bandoberfläche sehr uneben. Im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 26 ist zu sehen, dass auch bei dieser Probe größtenteils geschlossenzellige Zellen vorliegen. Außerdem ist in dieser Abbildung neben ovalen Zellen auch eine große Zelle mit einer unregelmäßigen Form vorhanden, Zellen mit solchen Formen erschweren die Zelllängenbestimmung anhand der Lichtmikroskopieaufnahmen. Diese Beobachtung unterstützt die Theorie, dass bei steigender Füllstoffkonzentration mehr Zellkoaleszenz stattfindet.

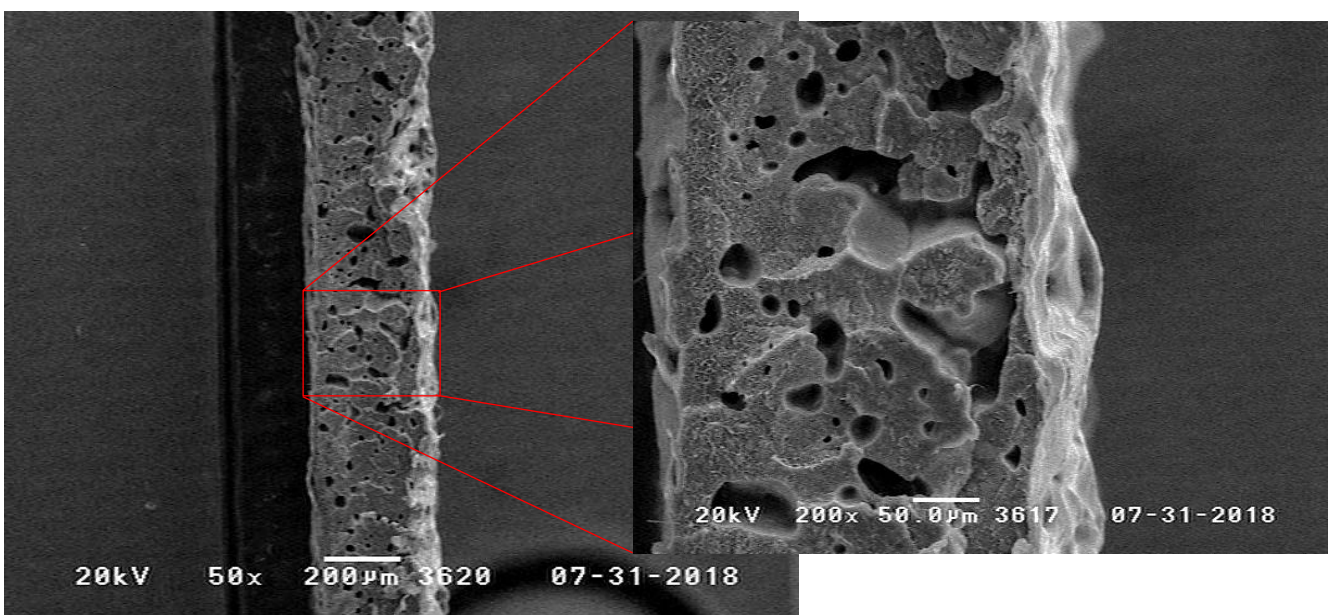


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Probe mit 20 Gew.-% Calciumhydroxalat (*CaHf*) mit 50- und 200facher Vergrößerung.

4.1.2.2. Zugdehnungsverhalten

An den Bändern mit unterschiedlichen Konzentrationen an Calciumhydroxalatit (*CaHf*) werden zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften Zugdehnungsversuche durchgeführt. Eine Einschätzung der mechanischen Eigenschaften von Schäumen ist wichtig, da diese ein mögliches Einsatzgebiet mit beeinflussen. Da in den Bändern mit Magnesiumhydroxalatit (*MgHf*) keine Zellen erkennbar sind, wird von dieser Konzentrationsreihe nur eine Probe als Vergleich ebenfalls mittels Zugdehnungsversuch charakterisiert. Die Werte des Elastizitätsmoduls als Beschreibung der Steifigkeit werden in Abbildung 27 gezeigt.

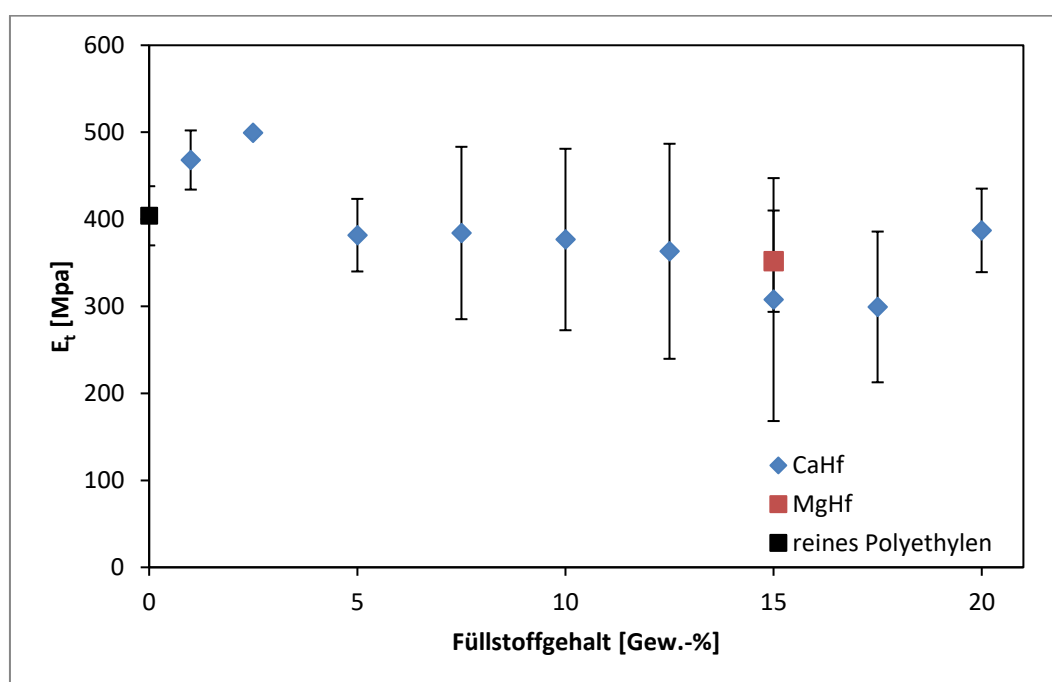


Abbildung 27: Mittelwerte des Elastizitätsmoduls der Konzentrationsreihe mit Calciumhydroxalatit (*CaHf*) und einer Probe mit Magnesiumhydroxalatit (*MgHf*).

In Abbildung 27 ist zu sehen, dass der Elastizitätsmodul mit steigendem Calciumhydroxalatitgehalt ausgehend von 400 MPa bei reinem Polyethylen bis 2,5 Gew.-% Calciumhydroxalatit auf 500 MPa leicht ansteigt, um anschließend auf einen stabilen Wert von ca. 380 MPa abzusinken. Dabei ist ein kleines Minium bei 15 bzw. 17,5 Gew.-% Calciumhydroxalatit sichtbar. Mit 15 Gew.-% Magnesiumhydroxalatit wird ein geringfügig höherer Wert als mit der gleichen Menge Calciumhydroxalatit erhalten. Die Streuung der Werte ist bei den einzelnen Proben teilweise recht groß. Zur Charakterisierung der Proben ist der Elastizitätsmodul aufgrund dessen wenig aussagekräftig. Daher wird bei den folgenden Proben der Elastizitätsmodul nicht weiter diskutiert.

Die Zugfestigkeit als erstes Maximum der Spannungsdehnungskurve der verschiedenen hydrotalcithaltigen Polyethylenproben wird in Abbildung 28 gezeigt.

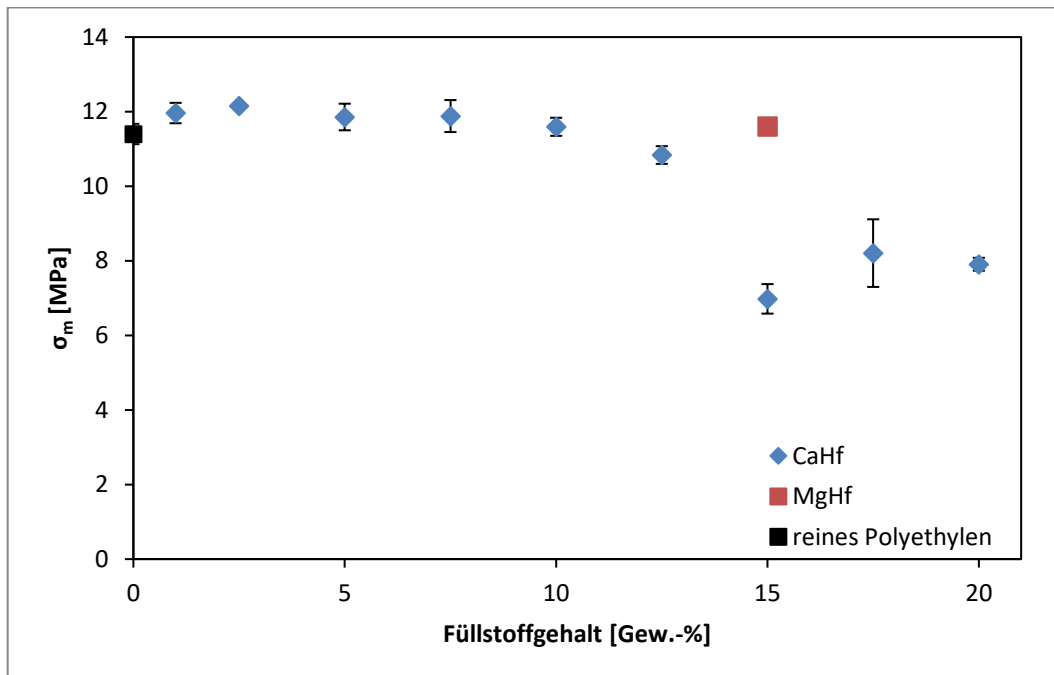


Abbildung 28: Mittelwerte der Zugfestigkeit der Konzentrationsreihe mit Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und einer Probe mit Magnesiumhydrotalcit (*MgHf*).

Die Zugfestigkeit der Polyethylenprobe ohne Füllstoff liegt bei 11,4 MPa. Durch die Zugabe von Calciumhydrotalcit erhöht sich dieser Wert zunächst leicht, um sich ab 2 Gew.-% des Füllstoffes kontinuierlich wieder zu verringern. Zwischen 12,5 und 15 Gew.-% Calciumhydrotalcit sinkt der Wert der Zugfestigkeit sprunghaft von 10,8 auf 7,0 MPa. Anschließend erhöht sich der Wert der Zugfestigkeit wieder. Mit 15 Gew.-% Magnesiumhydrotalcit wird eine Zugfestigkeit von 11,6 MPa gemessen. Die Bruchdehnung der untersuchten Proben ist in Abbildung 29 aufgetragen.

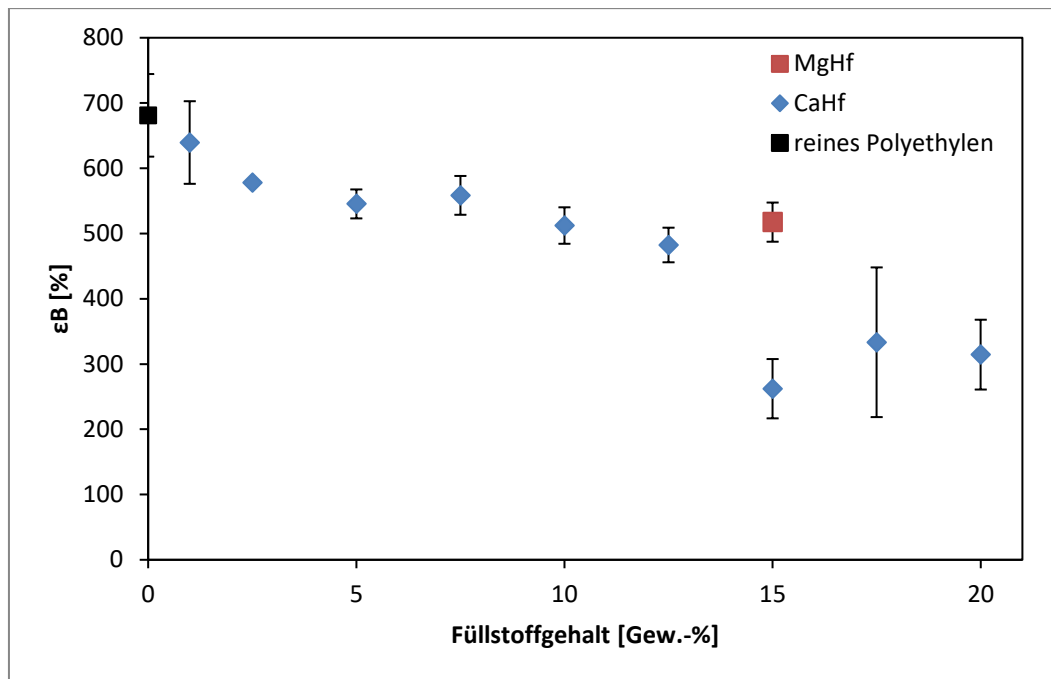


Abbildung 29: Mittelwerte der Bruchdehnung der Konzentrationsreihe mit Calciumhydroxalatit (*CaHf*) und einer Probe mit Magnesiumhydroxalatit (*MgHf*).

Die Bruchdehnung der Polyethylenprobe ohne Füllstoff liegt bei 680 %. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt sinkt die Bruchdehnung kontinuierlich. Wie bei der Zugfestigkeit sinkt auch die Bruchdehnung zwischen 12,5 und 15 Gew.-% *CaHf* stark. Die Bruchdehnung verringert sich dabei von 480 auf 260 %. Der Wert des Magnesiumhydroxalats (*MgHf*) liegt, wie bei der Zugfestigkeit, auch bei der Bruchdehnung höher als bei der gleichen Konzentration an *CaHf*. Die Probe mit 15 Gew.-% *MgHf* bricht bei 520 % Dehnung.

4.1.3. Zusammenfassung und Fazit des Vergleichs zweier Hydrotalcite

Da die Hydrotalcite mit einer Dichte von $2,0 \text{ g/cm}^3$ (Magnesiumhydrotalcit) bzw. $2,2 \text{ g/cm}^3$ (Calciumhydrotalcit) eine höhere Dichte als Polyethylen aufweisen, wird bei gefüllten Polymerproben eine Zunahme der Dichte mit steigender Füllstoffkonzentration erwartet. Die Proben mit Magnesiumhydrotalcit erfüllen diese Erwartung im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich, die Proben mit Calciumhydrotalcit nur bis 12,5 Gew.-%. Dann erfolgt eine sprunghafte Abnahme der Dichte. Ein Vergleich dieser Beobachtung mit den Ergebnissen der Zugdehnungsversuche zeigt einen analogen Verlauf bei den Werten der Zugfestigkeit (Abbildung 30).

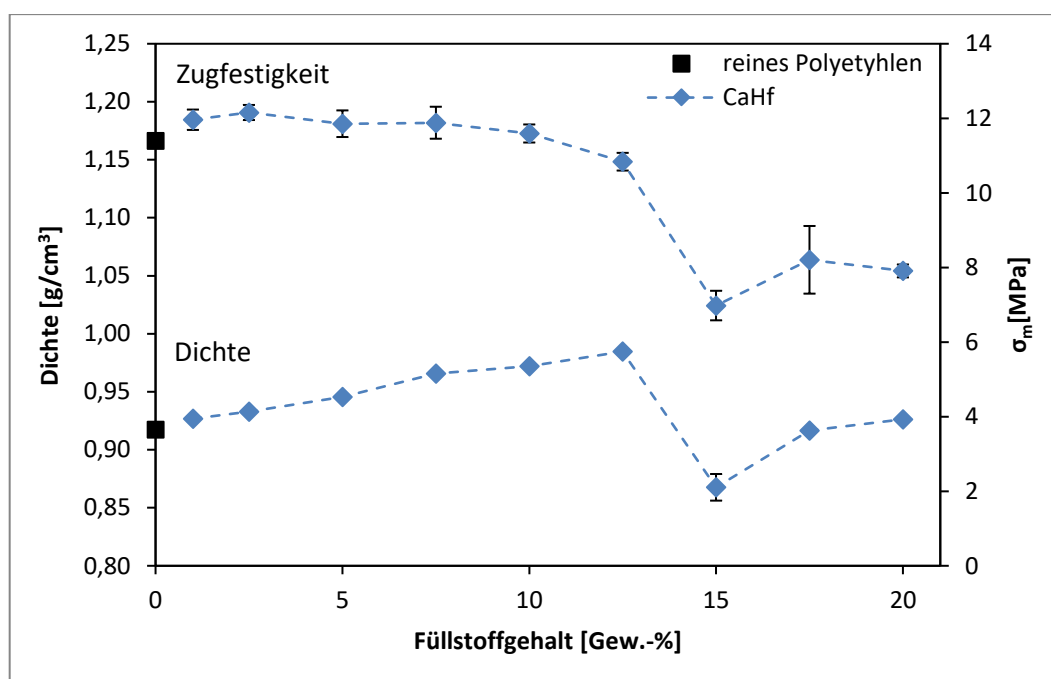


Abbildung 30: Mittelwerte der Zugfestigkeit (oben) im Vergleich zu den Dichten (unten) der Konzentrationsreihe mit Calciumhydrotalcit (CaHf).

Die Dichtezunahme bei Konzentrationen von mehr als 15 Gew.-% lässt sich mit der steigenden Anzahl an offenen Zellen durch Koaleszenz erklären. Je stärker die Zellkoaleszenz auftritt desto wahrscheinlicher ist Gasverlust durch Wechselwirkungen mit der Umgebung. Die in den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (Abbildung 25 und Abbildung 26) erkennbare unebene Oberfläche der Bänder spricht ebenfalls für einen Gasverlust während des Abkühlens der noch weichen Bänder. Die Auswertung der Lichtmikroskopieaufnahmen zeigt für die Proben mit 15 und 17,5 Gew.-% Calciumhydrotalcit Zellen mit einer Länge von meist unter $100 \mu\text{m}$. Damit liegen diese Bänder im Bereich von feinzellulärem Schaum. Mit 15 Gew.-% Calciumhydrotalcit konnten sogar einige Zellen mit einer Länge von weniger als $10 \mu\text{m}$ erhalten werden.

Da mit dem Magnesiumhydrotalcit MgH auch mit 20 Gew.-% des Füllstoffes keine Zellen sichtbar sind, werden im Folgenden die geplanten Variationen nur mit Calciumhydrotalcit untersucht. Im nächsten Schritt wird ein Calciumhydrotalcit mit einem größerem Partikeldurchmesser mit dem bisher eingesetzten verglichen. Durch die größeren Plättchen könnten, falls sie sich entlang der Zellen ausrichten, der Gasverlust und damit die Dichte verringert werden.

4.2. Physikalische und chemische Variation der Füllstoffeigenschaften

4.2.1. Partikelgröße

4.2.1.1. Eigenschaften zweier Calciumhydrotalcite mit unterschiedlicher Mahlung

Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Zellbildung bei der Einarbeitung in Polyethylen zu untersuchen, werden zwei Calciumhydrotalcite mit unterschiedlichem Mahlgrad verwendet. Zum einen das bereits im vorherigen Kapitel beschriebene, gemahlene Calciumhydrotalcit *CaHf* mit einem d(50)-Wert von 513 nm und zum anderen das ungemahlene Calciumhydrotalcit *CaHg* mit einem d(50)-Wert von 737 nm (Herstellerangabe).

Die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der beiden Pulver werden in Abbildung 31 und Abbildung 32 gezeigt.

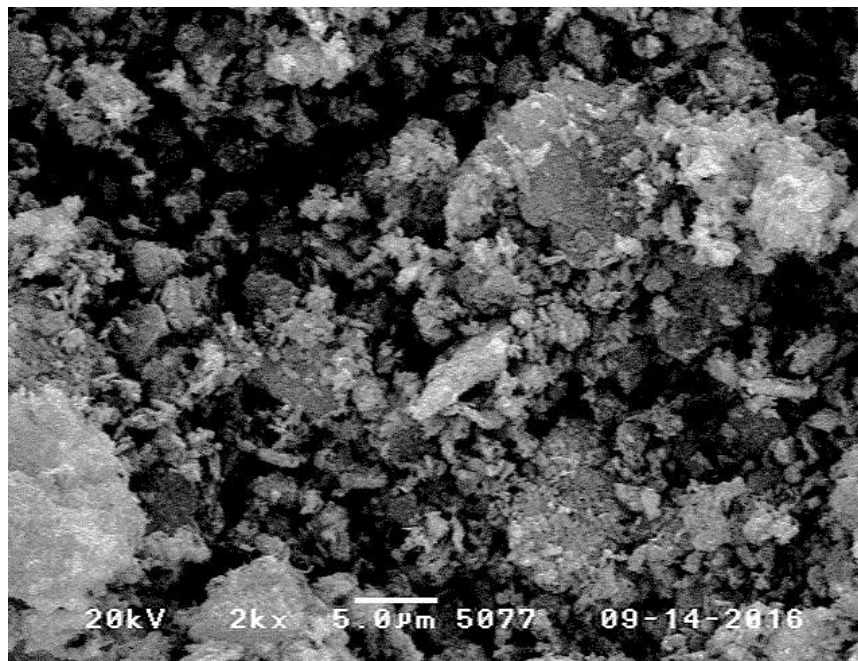


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von gemahlenem Calciumhydrotalcit (*CaHf*) mit 2000facher Vergrößerung.

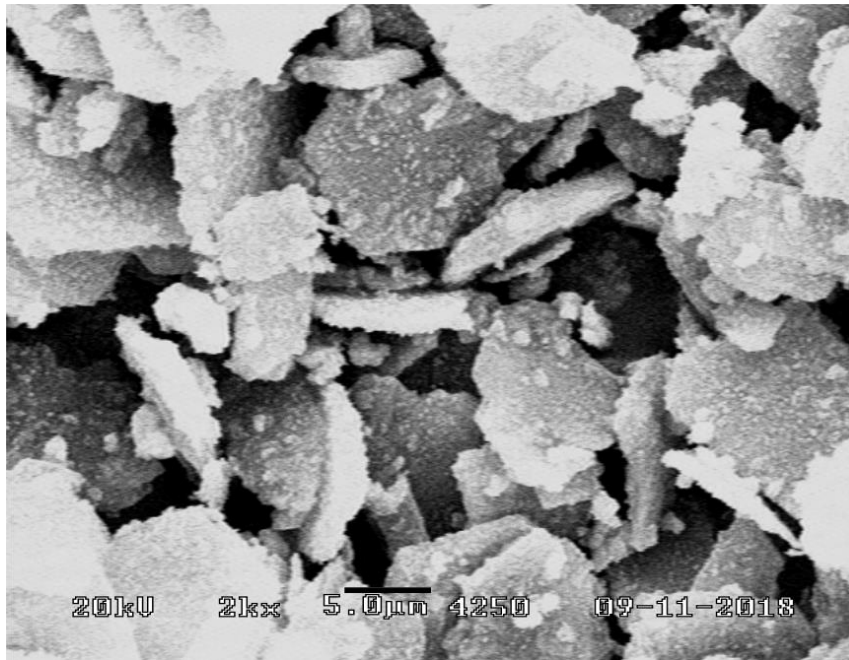


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von ungemahlenem Calciumhydroxalzit ($CaHg$) mit 2000facher Vergrößerung.

Bei beiden Calciumhydroxalzitarten sind hauptsächlich plättchenförmige Partikel vorhanden. Bei dem gemahlenen Calciumhydroxalzit ($CaHf$, Abbildung 31) sind neben vielen kleinen Partikeln auch einige wenige größere Plättchen sichtbar. Bei dem ungemahlenen Calciumhydroxalzit ($CaHg$, Abbildung 32) ist es umgekehrt: Neben vielen großen Plättchen sind auch einige wenige kleine Partikel sichtbar. Die Oberfläche des ungemahlenen Calciumhydroxalzits beträgt $5,2 \text{ m}^2/\text{g}$ und die des gemahlenen $10,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Beide bestimmt mittels BET-Messungen.

Von beiden Füllstoffen werden TGA-Messungen im Stickstoffstrom durchgeführt und die Massenverlustkurven sind in Abbildung 33 aufgetragen. Das ungemahlene Calciumhydroxalzit hat im Vergleich zu dem gemahlenen Calciumhydroxalzit einen deutlich geringeren Massenverlust bis zur Einarbeitungstemperatur von 210°C (6,6 % im Vergleich zu 15,8 %). Insgesamt sind die einzelnen Abbaustufen beim gemahlenen Calciumhydroxalzit deutlicher voneinander getrennt als beim ungemahlenen Calciumhydroxalzit. Der Massenverlust unterhalb von 100°C ist auch bei dem ungemahlenen Calciumhydroxalzit verschwindend gering.

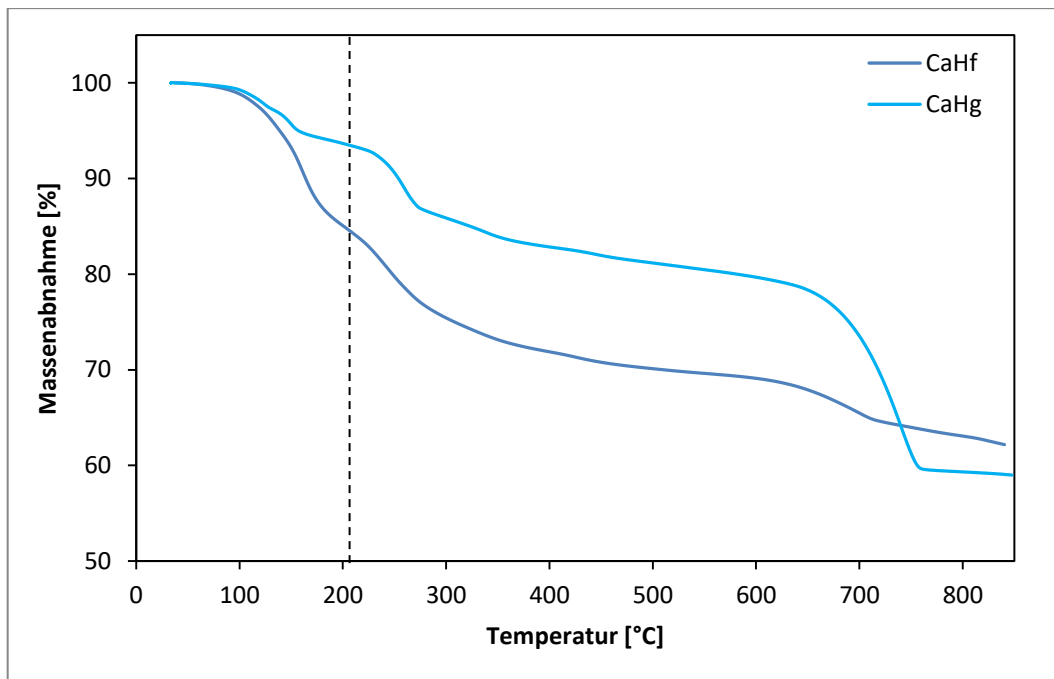


Abbildung 33: Thermogravimetrische Analyse von *CaHf* (gemahlenes Calciumhydroxalzit) und *CaHg* (ungemahlenes Calciumhydroxalzit), gestrichelte Linie 210 °C.

4.2.1.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen

4.2.1.2.1. Dichte und Zellmorphologie

Die Vorgehensweise bei der Einarbeitung und Charakterisierung der Bänder mit ungemahlenem Calciumhydroxalzit ist vergleichbar zu der mit gemahlenem Calciumhydroxalzit. Das ungemahlene Calciumhydroxalzit *CaHg* wird wie die im vorherigen Kapitel beschriebenen Füllstoffe in *LLDPE* eingearbeitet. Durch die Einarbeitung werden Bänder mit Zellen erhalten. Von diesen Bändern werden die Dichte bestimmt und die Zelllängen anhand von Lichtmikroskopieaufnahmen gemessen. Zusätzlich werden von ausgewählten Bändern die Kaltbruchkante unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet und die mechanischen Eigenschaften mittels Zugdehnungsversuch charakterisiert. Die erhaltenen Messwerte werden mit denen des in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Calciumhydroxalzit *CaHf* verglichen.

Die Dichte der Bänder mit ungemahlenem Calciumhydroxalzit (*CaHg*) wird in Abbildung 34 mit der Dichte von Bändern mit gemahlenem Calciumhydroxalzit (*CaHf*) verglichen. Die Dichte der Bänder mit *CaHg* steigt mit zunehmendem Füllstoffgehalt zunächst linear an. Zwischen 15 und 20 Gew.-% Füllstoff ändert sich die Dichte der Bänder nicht. Mit 25 Gew.-% des Füllstoffes wird mit $0,83 \text{ g/cm}^3$ eine deutlich geringere Dichte als zuvor erhalten. Dieser Wert liegt unterhalb dem des reinen Matrixmaterials ($0,92 \text{ g/cm}^3$) und auch niedriger als der niedrigste mit *CaHf* erhaltene Wert ($0,87 \text{ g/cm}^3$). Verarbeitungstechnisch ist es mit dem verwendeten Verfahren nicht möglich mehr als 20 Gew.-% *CaHf*

gleichmäßig zu einem Band zu extrudieren. Dies liegt vor allem an der schlechten Rieselfähigkeit des Füllstoffes und der schlechteren Mischbarkeit des Polymer/Füllstoff Gemisches vor der Extrusion.

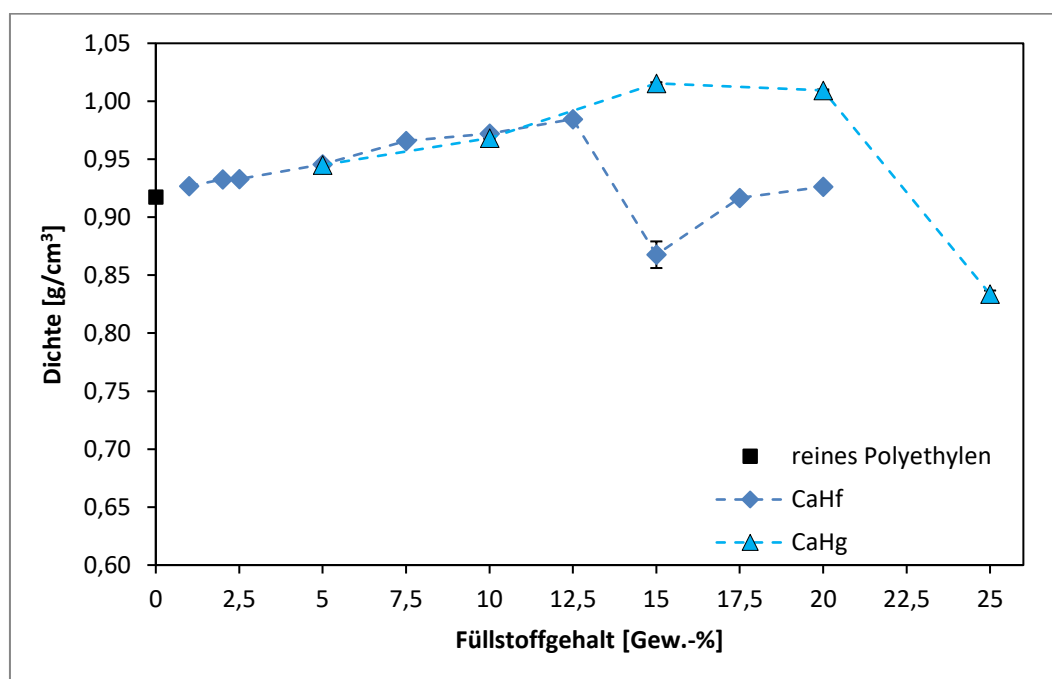


Abbildung 34: Dichte von Bändern mit *CaHf* (gemahlenem Calciumhydroxalzit) und *CaHg* (ungemahlenes Calciumhydroxalzit) bei verschiedenen Konzentrationen in *LLDPE* eingearbeitet.

Auch von diesen Proben werden die Zellgrößen anhand von Lichtmikroskopieaufnahmen betrachtet. Die Lichtmikroskopieaufnahmen von Bändern mit 5 und 15 Gew.-% *CaHg* werden in Abbildung 35 gezeigt.

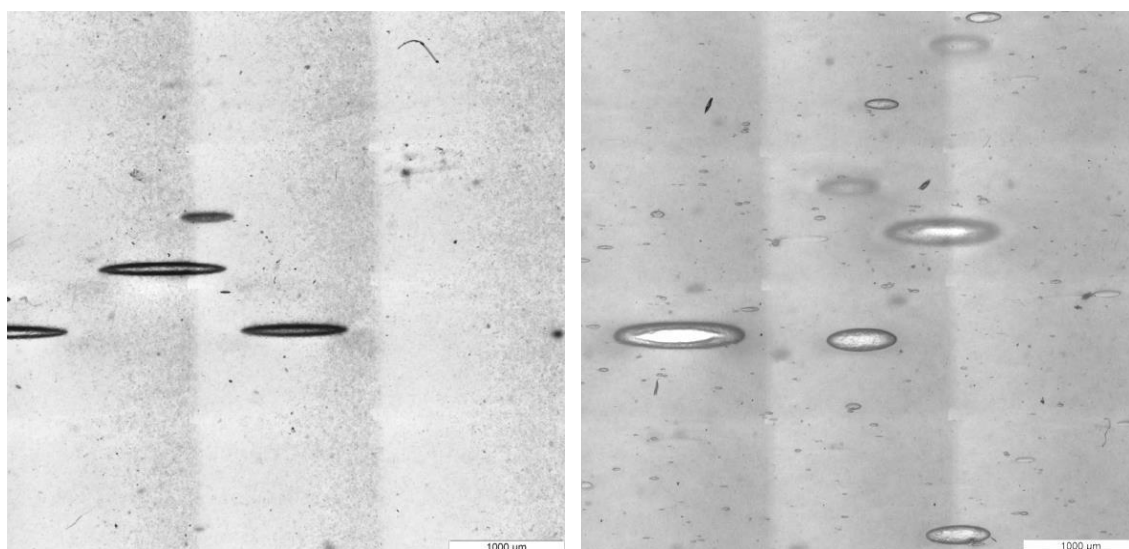


Abbildung 35: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 5 Gew.-% (links) bzw. 15 Gew.-% (rechts) ungemahlenem Calciumhydroxalzit (*CaHg*).

Wie bei dem gemahlenem Calciumhydrotalcit $CaHf$ nimmt auch bei dem ungemahlenem Calciumhydrotalcit $CaHg$ die Anzahl an kleinen Zellen mit steigender Füllstoffkonzentration zu während die Anzahl und Größe der größeren Zellen annähernd konstant bleibt. Bei 25 Gew.-% wird eine stark verringerte Dichte gemessen. Dazu übereinstimmend ist in der Lichtmikroskopieaufnahme in dieser Probe (Abbildung 36) eine stark erhöhte Zellanzahl und eine Verringerung der Zelllänge sichtbar. Allerdings ist in dieser Aufnahme keine so gleichmäßige Zellverteilung wie bei den Proben mit $CaHf$ (Abbildung 23) vorhanden. Weiterhin sind auch bei dieser hohen Füllstoffkonzentration einige größere Zellen neben einer hohen Anzahl an kleinen Zellen erkennbar. Bei dieser sind auch miteinander verbundene und offene Zellen sichtbar.

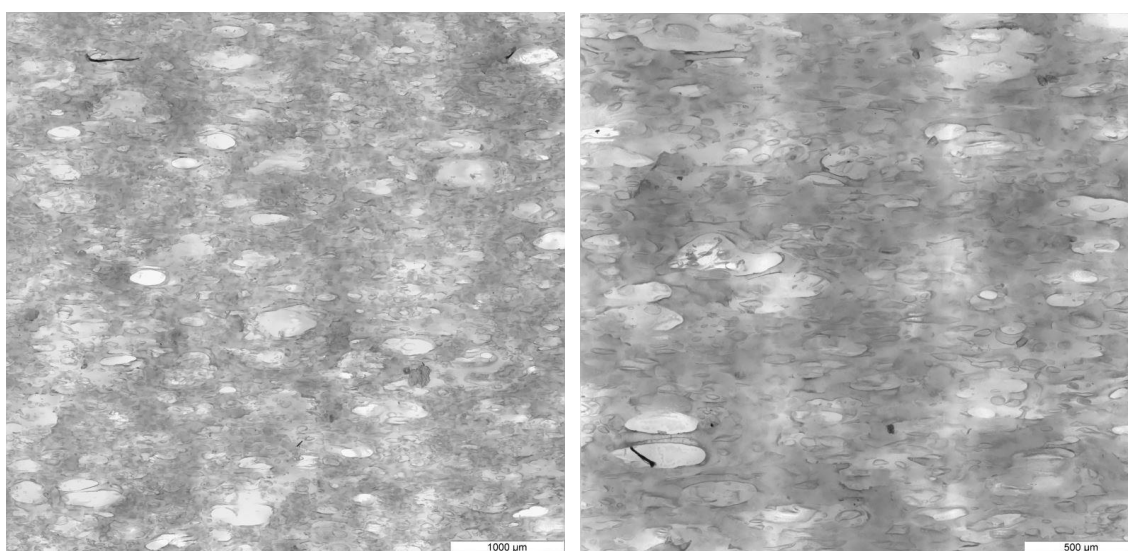


Abbildung 36: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 25 Gew.-% ungemahlenem Calciumhydrotalcit ($CaHg$) links mit 5-facher und rechts mit 10-facher Vergrößerung.

Wie bei den Proben mit gemahlenem Calciumhydrotalcit in Kapitel 4.1.2 wird auch von den Proben mit ungemahlenem Calciumhydrotalcit die Zelllänge in Extrusionsrichtung (in den Lichtmikroskopieaufnahmen jeweils von links nach rechts) ausgehend von den Lichtmikroskopieaufnahmen gemessen und in Abbildung 37 ihre Verteilung aufgetragen. Bei der Probe mit 5 und 10 Gew.-% $CaHg$ sind in jeweils zwei Lichtmikroskopieaufnahmen weniger als 50 Zellen vorhanden. Daher werden alle vorhandenen Zellen für die Auswertung der Zelllängenverteilung verwendet. Dies sind bei 5 Gew.-% des Füllstoffes neun Zellen und bei 10 Gew.-% 43 Zellen. Bei den anderen Konzentrationen werden 50 Zellen repräsentativ ausgewählt und vermessen.

Mit 5 Gew.-% $CaHg$ sind nur sehr wenige und mehrheitlich Zellen mit einer Länge von mehr als $500\text{ }\mu\text{m}$ vorhanden. Durch die Erhöhung der Anzahl an kleinen Zellen sind schon mit 10 Gew.-% des Füllstoffes die meisten Zellen kleiner als $150\text{ }\mu\text{m}$. Der Unterschied in der Zelllängenverteilung zwischen 20 und 25 Gew.-% ist nicht so deutlich wie anhand der Lichtmikroskopieaufnahmen erwartet wird. Nur die Anzahl an sehr großen Zellen ist zwischen 20 und 25 Gew.-% $CaHg$ deutlich gesunken.

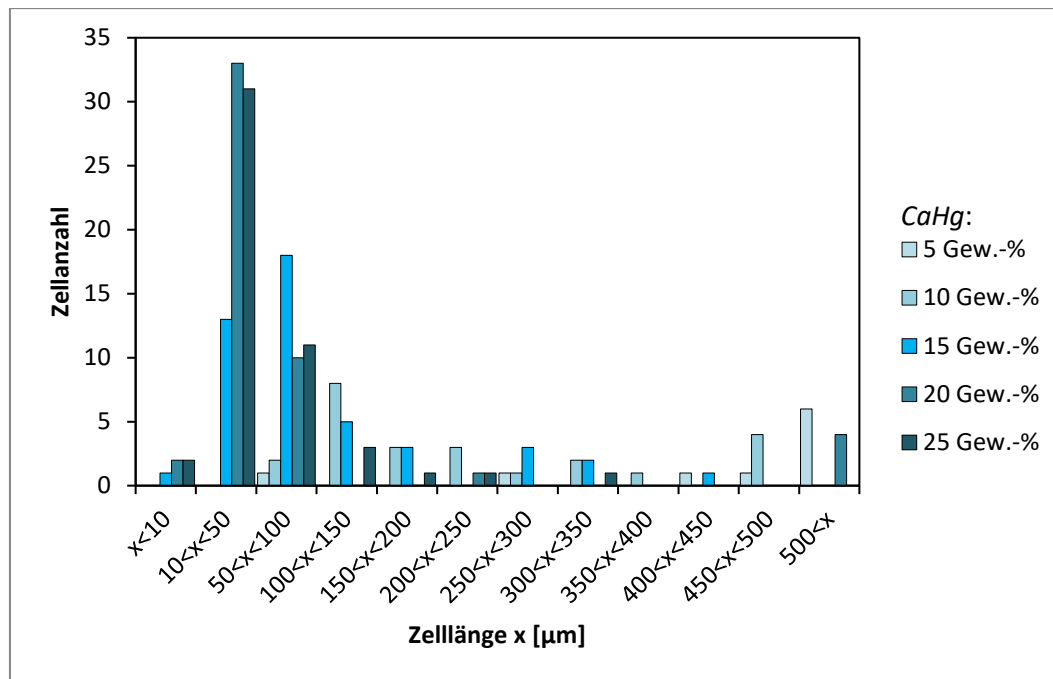


Abbildung 37: Zellenlängenverteilung von fünf Bändern, welche zwischen 5 und 25 Gew.-% ungemahlenes Calciumhydroxalzit (*CaHg*) enthalten. Bei 5 und 10 Gew.-% werden von zwei Mikroskopieaufnahmen alle Zellen vermessen, bei den anderen Konzentrationen werden 50 repräsentative Zellen ausgewählt.

Die Zellverteilung über den Bandquerschnitt wird für die Probe mit 25 Gew.-% ungemahlenem Calciumhydroxalzit (*CaHg*) anhand von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen eines Kaltbruches des Bandes betrachtet. Neben einzeln liegenden Zellen sind auch zur Bandoberfläche hin offene Zellen und miteinander verbundene Zellen sichtbar. Auch bei dieser Probe nimmt die Zellanzahl von innen nach außen zu. Die Bandoberfläche ist ebenfalls uneben.

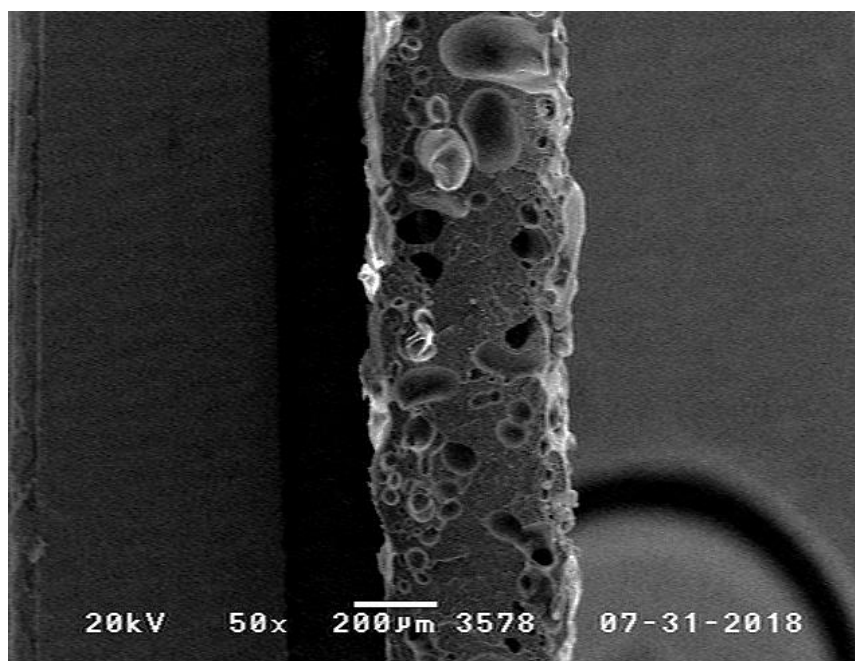


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Probe mit 25 Gew.-% ungemahlenem Calciumhydroxalzit (*CaHg*) mit 50facher Vergrößerung.

4.2.1.2.2. Zugdehnungsverhalten

An ausgewählten Bändern der Konzentrationsreihe mit *CaHg* werden Zugdehnungsversuche durchgeführt und diese mit der Konzentrationsreihe des gemahlenen Calciumhydrotalcits (*CaHf*) verglichen. Dazu werden die Proben mit 5, 15 und 25 Gew.-% ungemahlenem Calciumhydrotalcit gemessen.

Die Zugfestigkeit der Proben mit ungemahlenem Calciumhydrotalcit werden im Vergleich zu denen der Proben mit gemahlenen Calciumhydrotalcit in Abbildung 39 dargestellt.

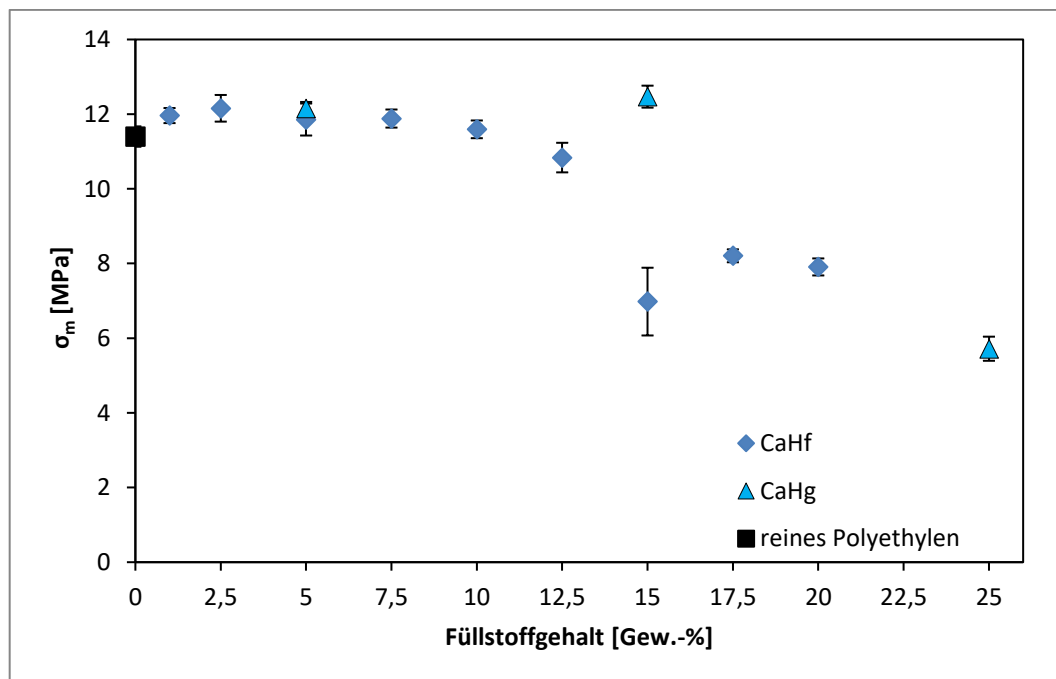


Abbildung 39: Mittelwerte der Zugfestigkeit der Konzentrationsreihe mit gemahlenen Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und ausgewählten Proben der Konzentrationsreihe mit ungemahlenem Calciumhydrotalcit (*CaHg*).

Die Zugfestigkeit der Proben mit 5 Gew.-% Füllstoff unterscheiden sich nicht. Mit 25 Gew.-% *CaHg* (ungemahlenes Calciumhydrotalcit) liegt die Zugfestigkeit auf der Trendlinie der Proben mit *CaHf* (gemahlenes Calciumhydrotalcit). Die Zugfestigkeit der Proben mit 15 Gew.-% *CaHg* liegt deutlich über der der Probe mit der gleichen Menge *CaHf*, bei diesem wird ein Wert von 7,0 MPa und bei *CaHg* eine Zugfestigkeit von 12,5 MPa.

Die Bruchdehnung der einzelnen Proben wird in Abbildung 40 aufgetragen.

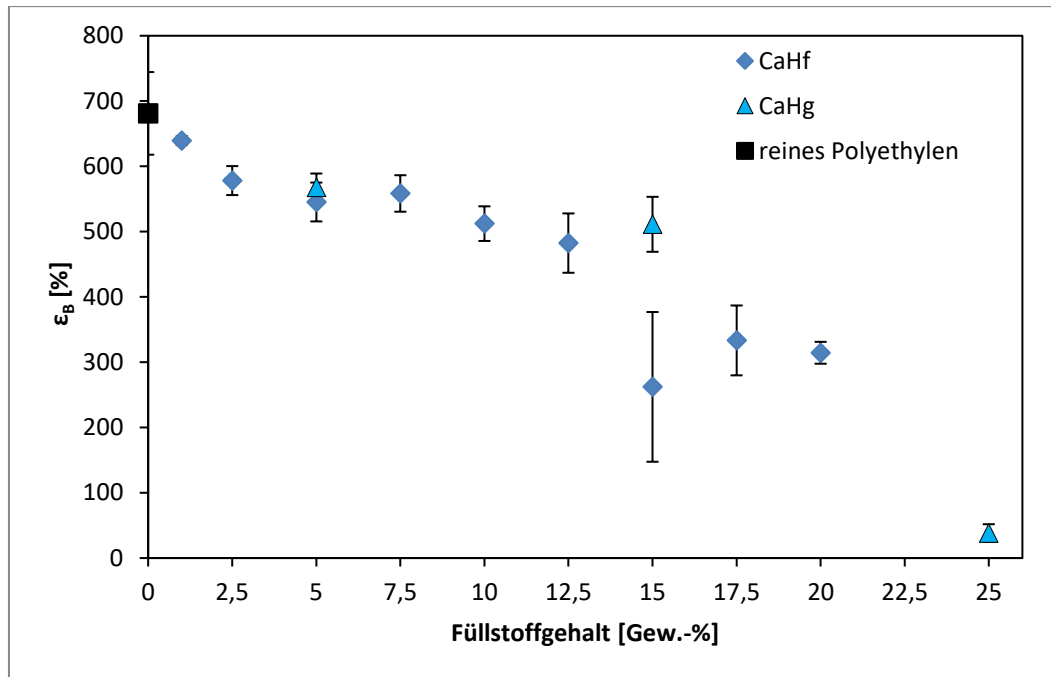


Abbildung 40: Mittelwerte der Bruchdehnung der Konzentrationsreihe mit gemahlenen Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und ausgewählten Proben der Konzentrationsreihe mit ungemahlenem Calciumhydrotalcit (*CaHg*).

Die höchste Bruchdehnung wird mit 680 % bei ungefülltem Polyethylen erhalten. Mit steigendem Füllstoffgehalt sinkt die Bruchdehnung immer weiter bis mit 25 Gew.-% des ungemahlenen Calciumhydrotalcit (*CaHg*) nur noch eine Bruchdehnung von 38 % erhalten wird. Die Bruchdehnung der Probe mit 5 Gew.-% *CaHg* entspricht ebenso wie die Zugfestigkeit dem Wert der Probe mit 5 Gew.-% *CaHf* (gemahlenes Calciumhydrotalcit). Auch bei den Proben mit 15 Gew.-% Füllstoff wird das Gleiche beobachtet wie bei der Zugfestigkeit. Der Wert der Probe mit *CaHf* liegt mit 260 % unterhalb einer gedachten Trendlinie und der Wert der Probe mit *CaHg* mit 510 % etwas oberhalb dieser.

4.2.1.3. Zusammenfassung und Fazit zum Vergleich zweier Partikelgrößen

Der in der Literatur für Talk beschriebene Einfluss der Partikelgröße auf die Zellnukleierung wird auch in dieser Arbeit beobachtet.^[26,76,93,94] Da das gemahlene Calciumhydrotalcit *CaHf* mit einem $d(50)$ -Wert von ~ 500 nm nicht unterhalb des aus der Literatur bekannten Bereich des kritischen Radius von 200-400 nm liegt,^[26] war die Erwartung, dass diese ein effektives Nukleierungsmittel darstellt. Dies und die bis 210 °C niedrigere zur Verfügung stehende Wassermenge führen zu den schlechter geschäumten Proben mit *CaHg*. Die Proben mit 20 bzw. 25 Gew.-% ungemahlenem Calciumhydrotalcit zeigen ein Maximum bei einer Zelllängen von weniger als 50 μm . Diese Proben befinden sich somit im Größenbereich von feinzellulärem Schaum. Bereits ab 15 Gew.-% *CaHg* sind einzelne Zellen kleiner 10 μm sichtbar. Bei großen Füllstoffanteilen, vor allem bei der Probe mit 25 Gew.-% überwiegt der Effekt der Zellkoaleszenz, so dass viele miteinander verbundene Zellen vorliegen. Da aber die Dichte der Probe mit 25 Gew.-% deutlich geringer ist, als die der Proben mit geringerem Füllstoff könnten dies die Konzentration sein, ab der ausreichend viele plättchenförmigen Partikel vorhanden sind, um einen Gasverlust zu verringern. Allerdings ist diese Konzentration so hoch, dass die mechanische Belastbarkeit, vor allem die Bruchdehnung der Proben nur noch sehr gering ist. Ohne Modifikationen kann mit dem ungemahlenen Calciumhydrotalcit kein guter Schaum erhalten werden.

Die polare Oberfläche des Calciumhydrotalcits sorgt zwar für eine geringere Grenzflächenspannung zwischen entstehender Zelle und Nukleierungsmittel σ_{sg} , allerdings bereitet dies auch Probleme bei der Verarbeitung. So war die Dosierfähigkeit der Füllstoff-Polymer-Mischungen aufgrund von Brückenbildung im Trichter des Feeders eingeschränkt. Bei den nächsten Schritten wird daher zunächst eine Zwischenschichtmodifizierung mit Natriumdodecylsulfat durchgeführt und anschließend ein mit Stearinsäure oberflächenbeschichtetes Calciumhydrotalcit verwendet. Bei beiden wird überprüft, inwiefern sie die Schäumbarkeit und die Verarbeitung beeinflussen. Durch beide Modifizierungsarten werden lange Alkylketten an der Partikeloberfläche befestigt, welche die Verarbeitung und die Mischbarkeit mit Polyethylen verbessern. Bei der Zwischenschichtmodifikation wird bei einer erfolgreichen Delaminierung zusätzlich die Partikelgröße verringert. Da eine Vergrößerung der Partikel nicht zu einer verbesserten Schaumbildung führt, könnte eine Verkleinerung der Partikel und damit eine Vergrößerung der Oberfläche die Zellnukleierung positiv beeinflussen.

4.2.2. Zwischenschichtmodifizierung von Hydrotalciten

4.2.2.1. Durchführung und Ergebnisse der Zwischenschichtmodifizierung

Bei der Zwischenschichtmodifikation handelt es sich um eine bei Schichtmineralien bekannte Modifizierungsmöglichkeit.^[104–113] Dabei wird das Zwischenschichtion, hier das Carbonatanion, durch ein anderes Anion ausgetauscht. Der in dieser Arbeit durchgeführte Austausch des Carbonatanions durch eine Substanz mit einer größeren unpolaren Alkylkette führt dazu, dass der Schichtabstand zwischen den Metallhydroxidschichten geweitet wird und es eventuell sogar zu einer Delaminierung der Schichten bei der Extrusion kommt. Durch eine Delaminierung würden sich die Anzahl und die Oberfläche der Füllstoffpartikel bei gleicher Masse erhöhen, was durch verbesserte Nukleierung zu einer besseren Schaumbildung führt.

Dabei werden zunächst die drei bisher verwendeten, unmodifizierten Hydrotalcite mit Natriumdodecylsulfat in Anlehnung an Literaturvorschriften modifiziert, die Produkte charakterisiert und bei erfolgreicher Modifizierung mit 5 Gew.-% in Polyethylen eingearbeitet.

Bei den verwendeten Hydrotalciten handelt es sich um Magnesiumhydrotalcit (*MgHf*), gemahlenes Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und ungemahlenes Calciumhydrotalcit (*CaHg*). Diese werden in Anlehnung nach Vorschriften von Chen et al.^[105] und Costa et al.^[113] mit Natriumdodecylsulfat modifiziert.

Der Nachweis einer Zwischenschichtmodifikation erfolgt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). Durch die Zwischenschichtmodifikation wird das Carbonatanion in der Zwischenschicht durch Dodecylsulfat ersetzt. Da dieses deutlich größer als das Carbonatanion ist, erhöht sich der Schichtabstand und damit verlängert sich die entsprechende Achse im Kristallgitter. Dadurch ändert sich die Lage der Reflexe, mit einem Anteil an den entsprechenden Ebenen, im Röntgenpulverdiffraktogramm. Die Modifikation und ihren Einfluss auf die Lage der Reflexe von Magnesiumhydrotalcit mit verschiedenen organischen Ionen wird beispielsweise von Chen et al.,^[105] Costa et al.^[113] oder Chibwe et al.^[104] beschrieben. Neben XRD-Messungen werden an den modifizierten Füllstoffen auch Thermogravimetrische Analysen durchgeführt, der Kohlenstoffgehalt (*TOC* und *TIC*) sowie die Oberfläche nach BET bestimmt. Die Ergebnisse der Zwischenschichtmodifikation werden exemplarisch an einem Reaktionsprodukt dargestellt. Bei *mod. CaHg_c* handelt es sich um ein Produkt der Modifizierungsreaktion von bei 450 °C getempertem ungemahlenem Calciumhydrotalcit (*CaHg*) und Natriumdodecylsulfat in wässriger Lösung bei 100 °C.

Wie in Kapitel 2.5 Hydrotalcite beschrieben ist die Kristallstruktur des Calciumhydrotalcit im Vergleich zu der des Magnesiumhydrotalcit verzerrt. Dies zeigt die Kristallstruktur in Abbildung 41. Bei einer

Zwischenschichtmodifikation ändert sich der Abstand der Metallhydroxidschichten, welche sich in der (011)-Ebene befindet.^[103]

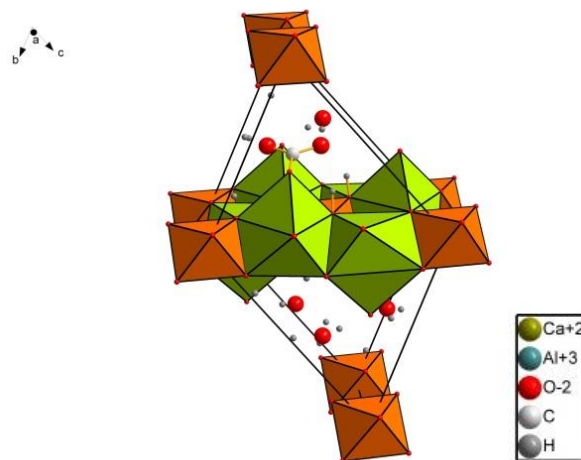


Abbildung 41: Kristallgitter von Calciumhydroxalcat.^[103]

In Abbildung 42 werden die Diffraktogramme des modifizierten Calciumhydroxalcats (*mod. CaHg_c*) mit seiner Ausgangsverbindung (*CaHg*) und Literaturdiffraktogrammen von Calciumhydroxalcat^[103] und Calcit^[124] verglichen. Calcit wird mit aufgetragen, da es beim Erhitzen von Calciumhydroxalcat entsteht.

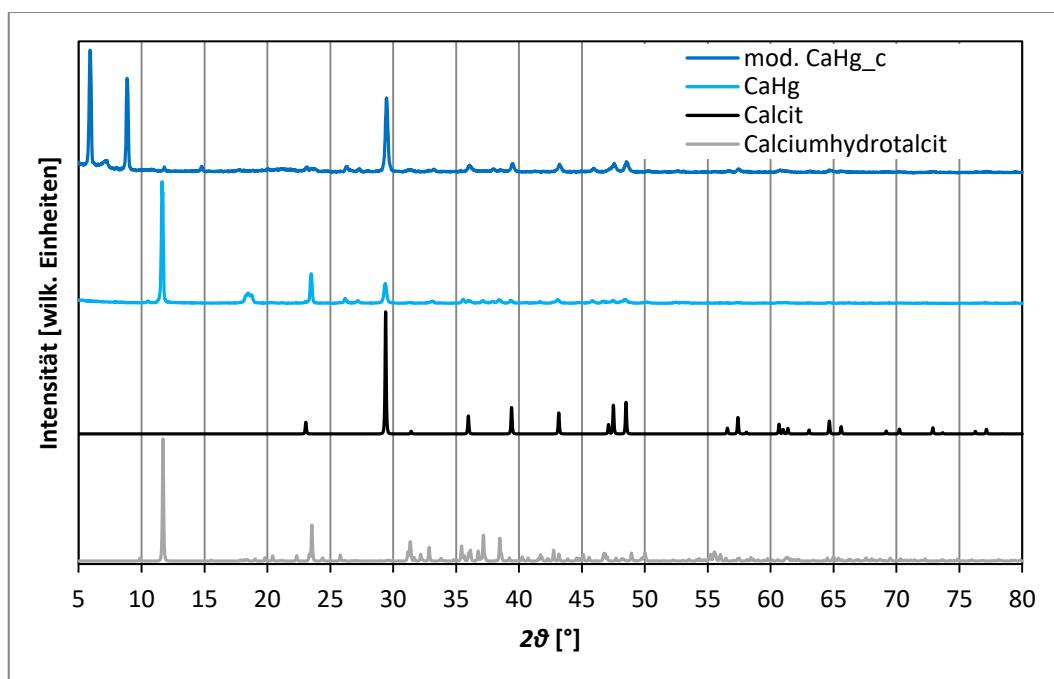


Abbildung 42: Diffraktogramme von Calciumhydroxalcat,^[103] Calcit,^[124] dem unmodifiziertem und ungemahlenem Calciumhydroxalcat (*CaHg*) und einer modifizierten Probe (*mod. CaHg_c*).

Die Bestimmung des Schichtabstandes erfolgt mit den Reflexen der (011)-Ebene bei $11,7^\circ$ und der (022)-Ebene bei $23,54^\circ$.^[103] Neben diesen beiden Reflexen sind im Literaturdiffraktogramm von Calciumhydrotalcit noch einige weniger intensive Reflexe vorhanden, die aber zur Bestimmung des Schichtabstandes nicht beachtet werden.

In dem verwendeten Calciumhydrotalcit, *CaHg*, sind neben den Reflexen des Calciumhydrotalcits noch weitere Reflexe sichtbar. Am intensivsten sind von diesen ein Reflex bei $29,39^\circ$ und ein breiter Reflex bei $18,5^\circ$. Im Bereich um $18,5^\circ$ liegen auch die intensivsten Reflexe von verschiedenen Aluminiumhydroxiden.^[125–127] Der Reflex bei $29,39^\circ$ kann Calcit zugeordnet werden.

Im modifizierten Calciumhydrotalcit ist der Calcit-Reflex ausgeprägter sichtbar und die beiden intensiven Calciumhydrotalcit-Reflexe fehlen. Dafür sind bei $5,9^\circ$ und $8,84^\circ$ zwei intensive Reflexe dazugekommen. Da sich bei einer erfolgreichen Zwischenschichtmodifizierung der Abstand zwischen den Metallhydroxidschichten vergrößert, verschieben sich die zu diesen Schichten gehörenden Reflexe zu kleineren Winkeln.

Um dies zu überprüfen wird im Folgenden der Abstand der Metallhydroxidschichten vor und nach der Modifizierungsreaktion mit der Bragg-Gleichung (Formel 8)^[128] berechnet. Umgeformt nach dem Schichtebenenabstand d ergibt sich Formel 9.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad 8$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad 9$$

Wobei θ der Beugungswinkel, λ die Wellenlänge und n die Beugungsordnung ist. Die Wellenlänge beträgt bei der verwendeten $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung 154,06 pm. Für die Ebene (011) wird ein Schichtebenenabstand von 0,76 nm berechnet. Für die Ebene (022) wird $2d$ mit 1,52 nm bzw. d gleich 0,76 nm. Dieser Wert entspricht der halben Diagonale der Ebene bc der Elementarzelle von Calciumhydrotalcit (Abbildung 41).^[103] Eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine Zwischenschichtmodifizierung liegt dann vor, wenn ein Reflexpaar für die Ebenen (011) und (022) gefunden werden, bei denen der gleiche Abstand berechnet werden kann.

Für die im Diffraktogramm von *mod. CaHg_c* vorhandenen Reflexe bei $5,9^\circ$ und $8,84^\circ$ wird der Zwischenschichtabstand berechnet. Für den Reflex bei $5,9^\circ$ wird ein d von 1,50 nm und für den Reflex bei $8,84^\circ$ $2d$ von 4,0 nm, somit d gleich 2,0 nm, berechnet. Diese beiden Werte weichen zu stark voneinander ab, als dass sie zusammen zu den Ebenen (011) und (022) gehören könnten.

Neben den beiden intensiven Reflexen sind noch weitere Reflexe im Diffraktogramm des modifizierten Calciumhydrotalcit vorhanden. In Abbildung 43 ist daher der vergrößerte Ausschnitt zwischen 5 und 30° aus dem Diffraktogramm von *mod. CaHg_c* und dem Modifikator Natriumdodecylsulfat dargestellt.

Dieser Bereich wird gezeigt, da sich der Reflex der (022) Ebene des unmodifizierten Calciumhydroxalcalcits bei $23,54^\circ$ befindet und sich bei einer Modifizierung zu kleineren Winkeln verschieben sollte.

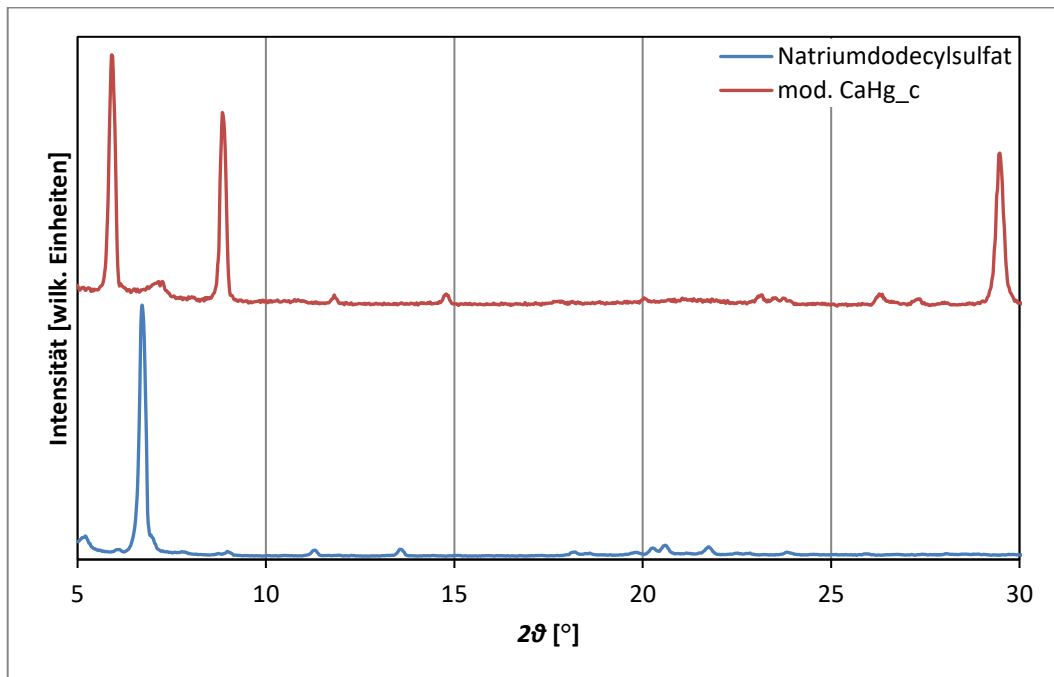


Abbildung 43: Vergrößerter Ausschnitt der Diffraktogramme von Natriumdodecylsulfat und modifiziertem Calciumhydroxalcalcit (*mod. CaHg_c*).

Neben den beiden bereits diskutierten intensiven Reflexen sind noch mehrere weitere Reflexe erkennbar. Diese Reflexe werden im Folgenden diskutiert. Der Reflex bei $7,25^\circ$ gehört vermutlich zu Resten an Natriumdodecylsulfat, welches einen intensiven Reflex bei $6,77^\circ$ besitzt. Die beiden Reflexe bei $11,81^\circ$ und $14,78^\circ$ können nicht eindeutig einer Substanz aus der Reaktion zugeordnet werden, daher wird von diesen beiden der Metallhydroxidschichtabstand für $2d$ berechnet und mit denen der Reflexe bei $5,9^\circ$ und $8,84^\circ$ in Tabelle 6 verglichen.

Tabelle 6: Lage der Reflexe des modifizierten Calciumhydroxalcalcit (*mod. CaHg_c*), der berechnete Schichtabstand d und die jeweilige verwendete Beugungsordnung n .

2θ [$^\circ$]	d [nm]	Vielfaches von d
5,90	1,50	1
8,84	1,00	1
11,81	1,50	2
14,78	1,20	2

Die berechneten Ebenenabstände legen den Schluss nahe, dass zwei verschieden aufgeweitete Calciumhydroxalcalcite vorliegen. Zu dem Calciumhydroxalcalcit mit einem Metallhydroxidschichtabstand von

1,50 nm gehören die Reflexe bei 5,90 ° und 11,81 °. Zu dem anderen Calciumhydrotalcit gehören die Reflexe bei 8,84 ° und 14,78 °. Bei dieser Substanz ergeben die Reflexe keine gleichen Ebenabstände, aber näherungsweise beträgt der Schichtabstand 1,1 nm. Keiner dieser Schichtabstände passt zu der Länge von linearem Dodecylsulfat von 2,08 nm.^[105] Da in der Literatur beschrieben ist, dass Zwischenschichtionen mit Alkylketten nicht unbedingt in all-trans Konformation senkrecht zur Metallhydroxidschicht vorliegen müssen, sondern auch mit einem Inklinationswinkel (Neigungswinkel des Modifikators zur Metallhydroxidschicht)^[115,116] oder gestaucht und/oder geknickt vorliegen können,^[116,117] spricht diese Abweichung nicht gegen eine Zwischenschichtmodifikation mit Dodecylsulfat. Auch bei modifizierten Hydrotalciten wurden beide Effekte bereits beobachtet.^[118,119] Der Reflex von zwischenschichtmodifizierten Calciumhydrotalcit bei dem die Alkylkette in all-trans vorliegt, würde bei ca. 4,2 ° liegen. Da dies außerhalb des Messbereiches ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich auch eine Modifikation mit all-trans Alkylketten vorhanden ist.

Um die Menge an Dodecylsulfat in den modifizierten Hydrotalciten zu bestimmen, werden die gesamte Menge an Kohlenstoff (TC) und organischem Kohlenstoff (TOC) der Proben bestimmt.

Für die Probe *mod. CaHg_c* wird ein TOC von 13,3 % und ein TC von 19,2 % bestimmt. Nach Formel 10^[129] beträgt der TIC (Gesamtmenge an anorganische Kohlenstoff) somit 5,9 %.

$$TC = TOC + TIC \quad 10$$

$$TOC = \frac{m(C_{org.})}{m(Probe)} \quad 11$$

$$TIC = \frac{m(C_{anorg.})}{m(Probe)} \quad 12$$

$$TC = \frac{m(C_{ges.})}{m(Probe)} \quad 13$$

Durch umformen der Formeln 11 bis 13^[129] werden für ein 1 g Probe die in Tabelle 7 gezeigten Massen berechnet. Die Stoffmenge von Carbonat entspricht der Stoffmenge an anorganischem Kohlenstoff. Dodecylsulfat besitzt zwölf Kohlenstoffatome, daher entspricht die Dodecylsulfatstoffmenge einem Zwölftel der Stoffmenge an organischem Kohlenstoff.

Tabelle 7: Aus den *TOC* und *TC* Werten berechnete Massen und Stoffmengen von *mod. CaHg_c* bezogen auf jeweils 1 g Probenmasse.

	Masse [g]	Stoffmenge [mmol]
C_{org.}	0,133	11,07
C_{anorg.}	0,059	4,91
C_{ges.}	0,192	15,99
CO₃²⁻		4,91
Dodecylsulfat		0,92

Um diese Werte beurteilen zu können, werden die Stoffmengen und der *TIC* bzw. der *TOC* für einen unmodifizierten Calciumhydrotalcit und einen Calciumhydrotalcit, bei dem das Carbonat vollständig durch Dodecylsulfat ersetzt ist, berechnet.

Für die Berechnung des *TIC* und der Carbonatstoffmenge von unmodifiziertem Calciumhydrotalcit werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Substanz besteht nur aus Calciumhydrotalcit. Es liegen keine Verunreinigungen vor.
2. In der Zwischenschicht befinden sich fünf Wassermoleküle. Die Summenformel für Calciumhydrotalcit lautet dann: $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

Dann gilt Formel 14 und für die Berechnung der Stoffmenge kann Formel 15 verwendet werden.

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{Calciumhydrotalcit}) \quad 14$$

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{m(\text{Probe})}{M(\text{Calciumhydrotalcit})} \quad 15$$

Bezogen auf 1 g Probenmasse ergibt sich somit eine Carbonatstoffmenge von 1,76 mmol. Da das Dodecylsulfation im Gegensatz zu dem Carbonatanion nur einfach negativ geladen ist, kann theoretisch jedes Carbonatanion durch zwei Dodecylsulfationen ersetzt werden. Dies ergibt somit eine maximale Dodecylsulfatmenge pro 1 g Probenmasse von 3,52 mmol. Der gemessene Wert des Dodecylsulfations von 0,923 mmol liegt deutlich unterhalb dieses theoretischen Wertes. Wenn das Carbonatanion durch zwei Dodecylsulfationen ersetzt wird, müsste sich die Menge an Carbonat entsprechend verringern. Dies ist allerdings nicht der Fall, im Gegenteil, die Carbonatmenge hat sich im Vergleich zum theoretischen Wert des unmodifizierten Calciumhydrotalcits erhöht (Tabelle 7). Dies lässt sich mithilfe des Calciumcarbonatreflexes in den Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 42) erklären. Schon im

unmodifizierten *CaHg* ist ein Calciumcarbonatreflex vorhanden. Im modifizierten Calciumhydrotalcit ist durch das Tempern mehr Calciumcarbonat vorhanden und damit auch der Calciumcarbonatreflex intensiver. Eine quantitative Aussage über die vorhandene Menge an Calciumcarbonat kann mit den vorhandenen Messdaten nicht getroffen werden. Durch die Umwandlung von Calciumhydrotalcit in Calciumcarbonat wird zunächst Wasser aus der Zwischenschicht abgegeben und dann die Metallhydroxidschicht mit weiterer Wasserabspaltung in Aluminiumoxid und Calciumcarbonat umgewandelt. Da die Mischung aus Aluminiumoxid und Calciumcarbonat durch den Wasserverlust leichter wird, steigt die Stoffmenge an Carbonat bezogen auf die Probenmasse an.

Durch die Röntgenpulverdiffraktometrie wird eine Vergrößerung des Metallhydroxidschichtabstandes nachgewiesen. Mit der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes konnte gezeigt werden, dass sich organischer Kohlenstoff in der Probe befindet. Da das einzige in der Reaktion verwendete organische Reagenz Natriumdodecylsulfat ist, ist dies zusammen mit den Ergebnissen der XRD-Messungen ein Nachweis für die Zwischenschichtmodifizierung mit Natriumdodecylsulfat. Allerdings bedeuten die Ergebnisse nicht, dass alle Dodecylsulfationen sich in den Zwischenschichten befinden. Auch auf der Oberfläche können Ionen gebunden sein.

Zusätzlich wird noch die Oberfläche nach BET bestimmt. Dabei wird ein Wert von 8,9 m²/g erhalten. Dieser Wert ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial (5,2 m²/g) etwas erhöht. Was sich auch mit der Zersetzung durch das Tempern erklären lässt.

Neben den hier diskutierten Analysemethoden wird auch die thermische Zersetzung der modifizierten Hydrotalcite untersucht. Von diesen wird in Tabelle 8 nur der Massenverlust bis 210 °C eingetragen, da dieser den Wasserverlust bis zur maximalen Extrusionstemperatur beschreibt.

Tabelle 8: Übersicht über die hergestellten modifizierten Hydrotalcite und deren Analyseprodukte. In der Spalte XRD wird angegeben, ob die beiden zur Zwischenschichtmodifizierung zugeordneten Reflexe bei 5,9 ° und 8,84 ° vorhanden sind.

Bezeichnung	Tempern	Reaktionsbedingungen	XRD	TOC-Wert [%]	Wasserabgabe bis 210 °C [%]	BET [m ² /g]
<i>cal. CaHg</i>	Ja, 450 °C	Keine weitere Reaktion	nein		0,8	9,3
<i>mod. CaHg 450 °C, H₂O</i>	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C; ohne SDS, in Wasser	nein		3,7	10,2
<i>mod. CaHg_a</i>	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, SDS _{aq}	ja	12,9	8,3	9,3
<i>mod. CaHg_b</i>	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, SDS _{aq} (hochviskos)	nein	0,1	3,2	28,4
<i>mod. CaHg_c</i>	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, SDS _{aq}	ja	13,3	8,7	8,9
<i>mod. CaHg_d</i>	Nein	6 h bei 100 °C, SDS _{aq}	ja	6,84	6,5	6,2
<i>mod. CaHg_e</i>	Nein	6 h bei Raumtemperatur, SDS _{aq}	ja	6,91	9,2	5,0
<i>mod. CaHf</i>	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, SDS _{aq}	nein	13,2	13,5	8,5
<i>mod. CaHf_a</i>	Nein	6 h bei 100 °C, SDS _{aq}	ja	17,2	16,9	5,1
<i>mod. MgHf</i>	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, SDS _{aq}	nein	12,9	13,5	13,3

Die Daten der Ausgangsverbindungen werden zur besseren Vergleichbarkeit in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Übersicht über die Wasserabgabe und der Oberfläche nach BET der unmodifizierten Hydrotalcite.

Bezeichnung	Herstellerbezeichnung	Beschreibung	Wasserabgabe bis 210 °C [%]	BET [m ² /g]
<i>CaHg</i>	<i>ACTILOX CAH EXP 0213</i>	Ungemahlenes Calciumhydrotalcit	6,8	5,2
<i>CaHf</i>	<i>ACTILOX CAH EXP 810-16</i>	Gemahlenes Calciumhydrotalcit	15,8	10,4
<i>MgHf</i>	<i>ACTILOX CAH EXT 500</i>	Magnesiumhydrotalcit	5,5	11,6

Die calcinierte Probe (*cal. CaHg*) zeigt eine etwas höhere Oberfläche als das ungetemperte Material. Dies und der sehr geringe Massenverlust bis 210 °C entsprechen den Erwartungen, da beim Tempnern die großen Plättchen zerstört werden können. Die Reversibilität der Wasserabgabe wird mit der Probe *mod. CaHg 450 °C, H₂O* untersucht. Da der Massenverlust bis 210 °C nur etwa halb so groß ist wie bei dem Ausgangsmaterial *CaHg* ist auch nur dieser Teil der Wasserabgabe reversibel.

Die Oberfläche nach BET der modifizierten Calciumhydrotalcite mit *CaHg* als Ausgangsmaterial steigt bei den meisten Produkten geringfügig im Vergleich zum Edukt an und die Wasserabgabe bis 210 °C steigt leicht an oder bleibt gleich. Bei *mod. CaHg_b* wird mit 28,4 m²/g eine deutlich erhöhte Oberfläche gemessen. Dies spricht für eine Zerstörung der Hydrotalcitplättchen. Bei dieser Probe ist der TOC-Wert mit 0,1 % sehr niedrig und im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Zwischenschichtreflexe erkennbar.

Auch der gemessene Massenverlust bis 210 °C ist für diese Probe deutlich geringer als bei den anderen oder dem Ausgangsmaterial. Die anderen beiden Produkte, die das gleiche Edukt besitzen, und getempert sind (*mod. CaHg_a* und *mod. CaHg_c*), weisen ähnliche Wert bei der Wasserabgabe TOC und BET auf. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei den beiden Proben, welche ohne vorheriges Tempern modifiziert sind (*mod. CaHg_d* und *mod. CaHg_e*), erhalten, obwohl die Modifizierung bei dem einen Produkt bei 100 °C und bei dem anderen bei Raumtemperatur stattgefunden hat. Das Tempern zeigt somit einen Einfluss auf die Reaktionsergebnisse, die Reaktionstemperatur hingegen nur einen geringen. Mit *CaHf* als Edukt und vorheriges Tempern verringern sich sowohl die Oberfläche nach BET als auch die Wasserabgabe bis 210 °C. Ein deutlicher Unterschied, ob mit oder ohne vorheriges Tempern modifiziert ist, ist in den TOC-Werten und der Wasserabgabe erkennbar. Bei beiden Werten zeigt die Probe ohne vorheriges Tempern (*mod. CaHf_a*) einen deutlich höheren Wert als die ungetemperte Probe (*mod. CaHf*), welches auch keine Zwischenschichtmodifizierungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm aufweist. Das Magnesiumhydrotalcit zeigt nach der Modifizierungsreaktion keine entsprechenden Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm und eine geringfügige Erhöhung der Oberfläche nach BET sowie eine deutliche größere Wasserabgabe bis 210 °C.

4.2.2.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen

Die Hydrotalcite, bei denen eine Zwischenschichtmodifizierung im Röntgenpulverdiffraktogramm erkennbar ist, werden mit 5 Gew.-% in *linear low density* Polyethylen eingearbeitet. Von den extrudierten Bändern werden Lichtmikroskopieaufnahmen gemacht und diese mit Aufnahmen von Bändern verglichen in die 5 Gew.-% der unmodifizierten Füllstoffe enthalten sind.

Die Lichtmikroskopieaufnahme des Polymerbandes mit 5 Gew.-% des unmodifizierten ungemahlenen Calciumhydrotalcits (*CaHg*) wird in Abbildung 44 gezeigt. Bei den fünf Versuchen bei denen dieser Füllstoff das Edukt der Modifizierungsreaktion ist, ist bei vier Versuchen eine Zwischenschichtmodifizierung im XRD erkennbar (Tabelle 8). Die Lichtmikroskopieaufnahmen der Bänder mit 5 Gew.-% dieser modifizierten Füllstoffe werden in Abbildung 45 dargestellt.

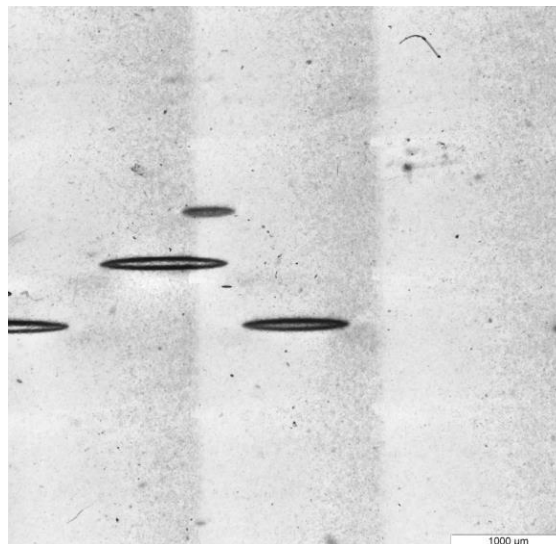


Abbildung 44: Lichtmikroskopieaufnahmen von einem Polyethylenband mit 5 Gew.-% ungemahlenem und unmodifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHg*).

Das Polymerband mit unmodifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHg*) zeigt unter dem Lichtmikroskop (Abbildung 44) wenige einzelne Zellen. Bei den Bändern mit modifiziertem Calciumhydrotalcit erhöht sich bei gleicher Masse an eingesetzten Füllstoff die Anzahl an Zellen deutlich und deren Größe verringert sich größtenteils (Abbildung 45).

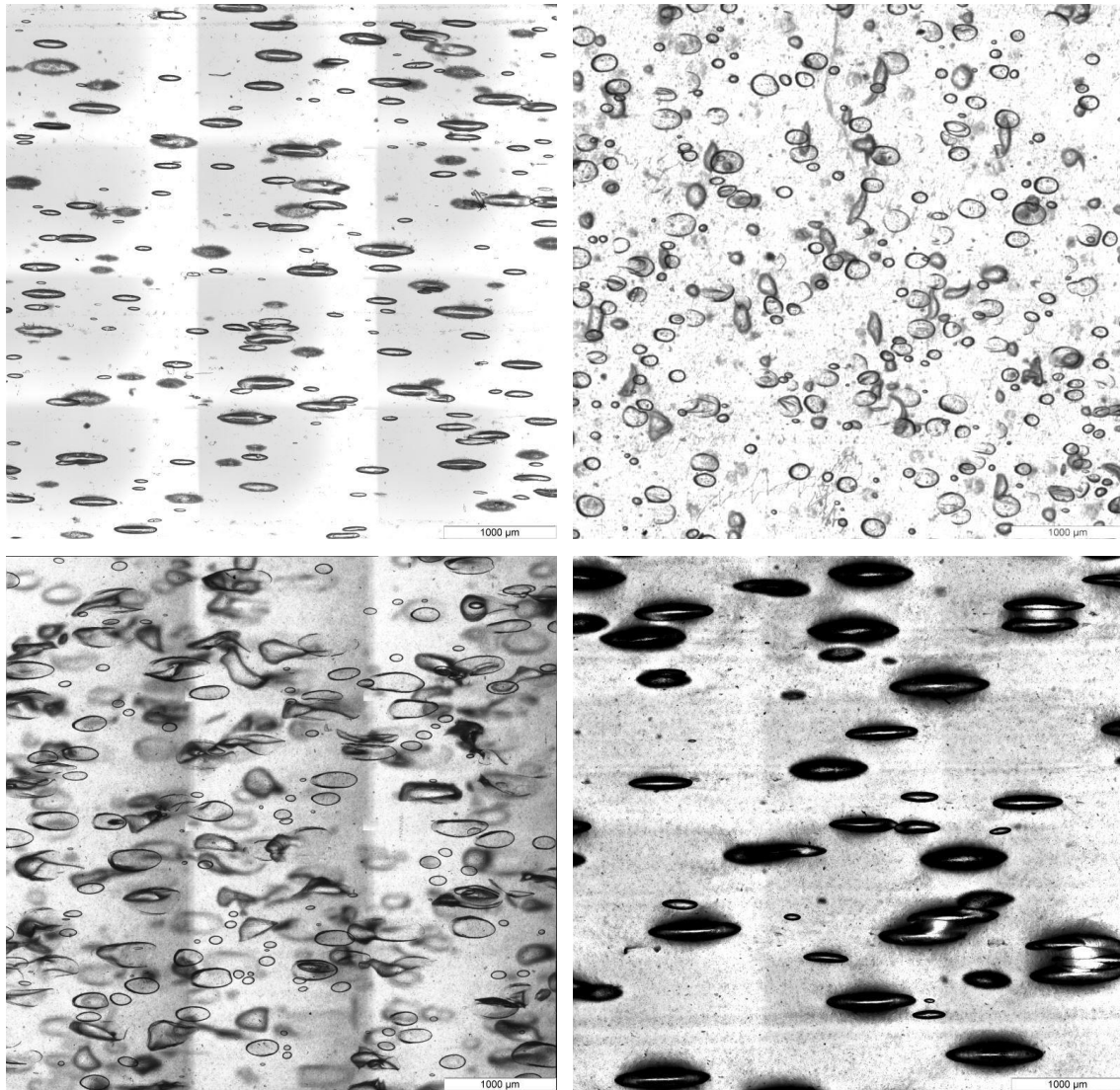


Abbildung 45: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 5 Gew.-% modifizierten Calciumhydroxalcaliten, bei denen das Edukt das ungemahlene Calciumhydroxalcalit (*CaHg*) ist. Links oben: *mod. CaHg_a*, rechts oben: *mod. CaHg_c*, links unten: *mod. CaHg_d* und rechts unten: *mod. CaHg_e*.

Sowohl von den Bändern mit 5 Gew.-% *CaHg* (ungemahlene und unmodifiziertes Calciumhydroxalcalit) als auch von Bändern mit 5 Gew.-% ausgehend von diesem Füllstoff zwischenschichtmodifizierten Calciumhydroxalcaliten ist die Zelllängenverteilung in Abbildung 46 aufgetragen. Bei der Probe mit dem unmodifizierten Calciumhydroxalcalit fließen alle auf zwei Mikroskopieaufnahmen sichtbaren Zellen in die Auswertung mit ein, bei den anderen Proben werden jeweils 50 repräsentative Zellen ausgewählt.

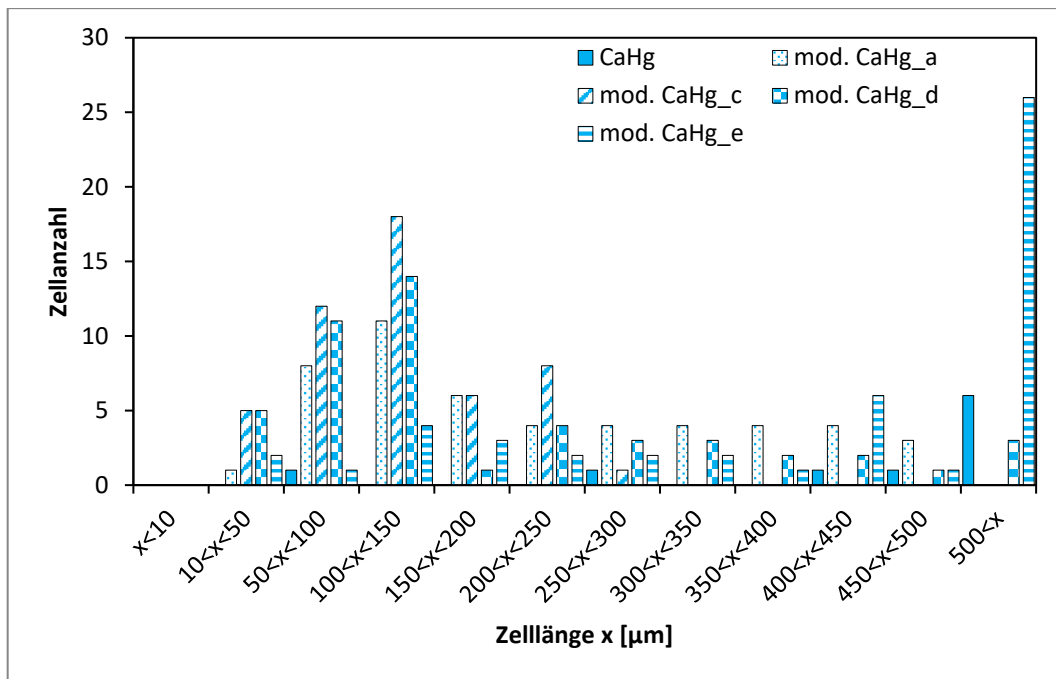


Abbildung 46: Zellenlängenverteilung von fünf Bändern, welche 5 Gew.-% Füllstoff enthalten. Bei den Füllstoffen handelt es sich um unmodifiziertes und ungemahlenes Calciumhydrotalcit (*CaHg*) und vier Füllstoffen die ausgehend von dem zuvor genannten mit Natriumdodecylsulfat modifiziert sind. Bei dem unmodifizierten Füllstoff werden von zwei Mikroskopieaufnahmen alle Zellen vermessen (neun Zellen), bei den anderen Konzentrationen werden 50 repräsentative Zellen ausgewählt.

In keinem der hier untersuchten Bänder sind Zellen mit einer Länge von weniger als 10 µm vorhanden. Im Band mit dem unmodifizierten Calciumhydrotalcit *CaHg* können nur sehr wenige Zellen für die Auswertung verwendet werden, was zu einer geringen Aussagekraft führt. Trotzdem kann bei dieser Probe eine Häufung bei der Zelllängenverteilung beobachtet werden. Dieses Maximum liegt bei Zellen mit einer Länge von über 500 µm. Bei den Bändern mit den modifizierten Calciumhydrotalciten a, c und d bilden sich vermehrt kleinere Zellen, so dass sich bei diesen Bändern die Maxima der Zelllängenverteilung zwischen 100 und 150 µm befinden. Beim Einsatz des bei Raumtemperatur modifizierten Calciumhydrotalcits *mod. CaHg_d* wiederum werden hauptsächlich Zellen mit einer Länge von mehr als 500 µm erhalten.

Von den beiden Modifizierungen des gemahlenen Calciumhydrotalcits *CaHf* sind nur bei einer Modifizierung entsprechende Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm vorhanden. Eine Lichtmikroskopieaufnahme des Bandes mit 5 Gew.-% *mod. CaHf_a* wird in Abbildung 47 mit einem Band, welches 5 Gew.-% *CaHf* enthält verglichen.

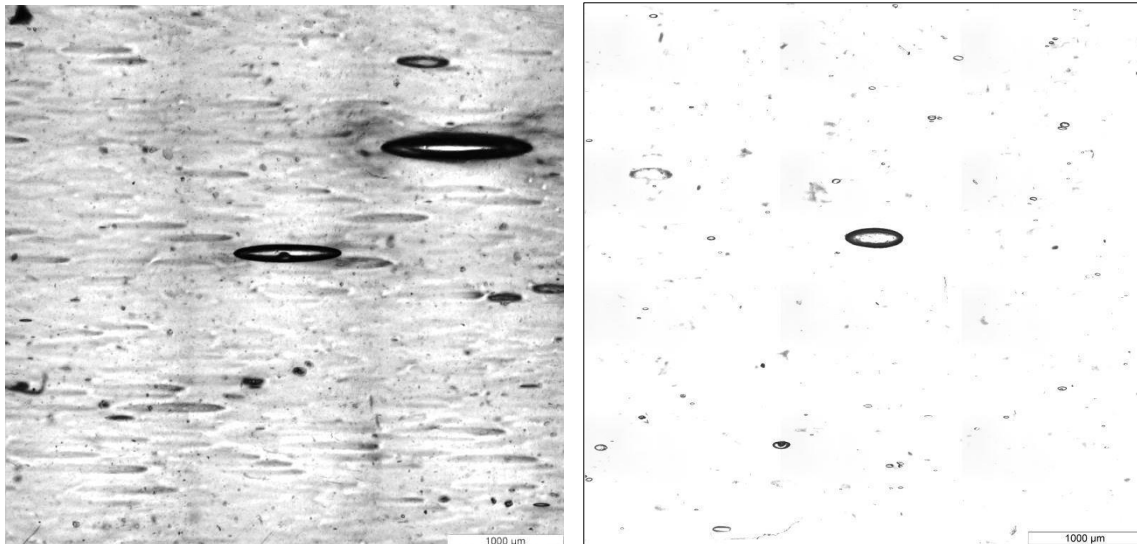


Abbildung 47: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 5 Gew.-% gemahlenem Calciumhydroxalzit. Links unmodifiziert (*CaHf*), rechts modifiziert (*mod. CaHf_a*).

In beiden in Abbildung 47 gezeigten Bändern sind wenige große Zellen und einige kleine Zellen erkennbar. Von den Zellen, die in zwei Lichtmikroskopieaufnahmen der Probe mit 5 Gew.-% *CaHf* erkennbaren sind (22 Zellen), werden, wie von den 50 repräsentativ ausgewählten Zellen des Bandes mit 5 Gew.-% *mod. CaHf_a*, Zelllängenverteilungen erstellt und in Abbildung 48 aufgetragen.

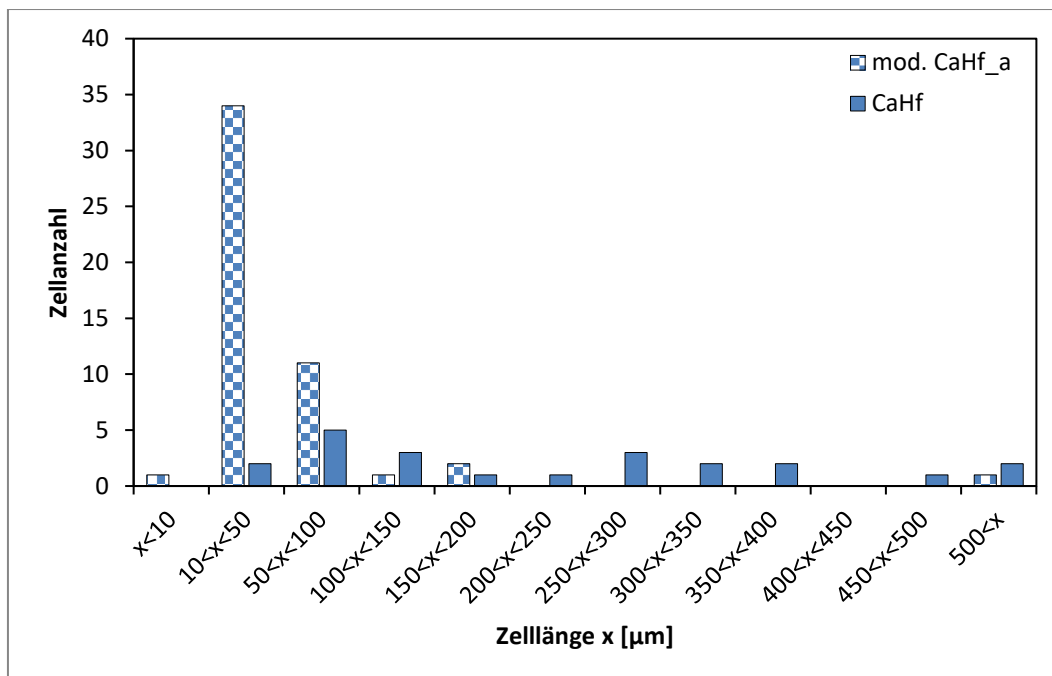


Abbildung 48: Zelllängenverteilung von zwei Bändern, welche 5 Gew.-% unmodifiziertes, gemahlenes Calciumhydroxalzit (*CaHf*) bzw. das Produkt einer Modifizierung dieses Füllstoffes mit Natriumdodecylsulfat. Bei dem unmodifizierten Füllstoff werden von zwei Mikroskopieaufnahmen alle Zellen vermessen (22 Zellen), bei der anderen Probe werden 50 repräsentative Zellen ausgewählt.

Die Zelllängenverteilung des Bandes mit *CaHf* weist nur ein schwach ausgeprägtes Maximum auf. Neben fünf Zellen mit einer Größe zwischen 50 und 100 μm liegen auch Zellen mit einer Größe zwischen 10 und 50 μm sowie Zellen mit einer Länge von über 500 μm vor. Bei dem Band mit *mod. CaHf_a* hingegen liegt das Maximum der Zelllängenverteilung zwischen 10 und 50 μm . In dieser Band sind neben wenigen Zellen mit einer Länge von weniger als 10 μm auch wenige mit einer Länge von über 500 μm erkennbar.

Von dem Band mit 5 Gew.-% *mod. CaHg_a* werden im Folgenden zwei Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Kaltbruchkante vorgestellt. In Abbildung 49 wird die Bruchkante mit 200facher Vergrößerung gezeigt. Gut erkennbar sind einzelne sich am Rand befindende größere Zellen und helleren Partikel im Matrixmaterial. Von einem dieser Bereiche mit vielen helleren Partikeln wird in Abbildung 50 ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt.

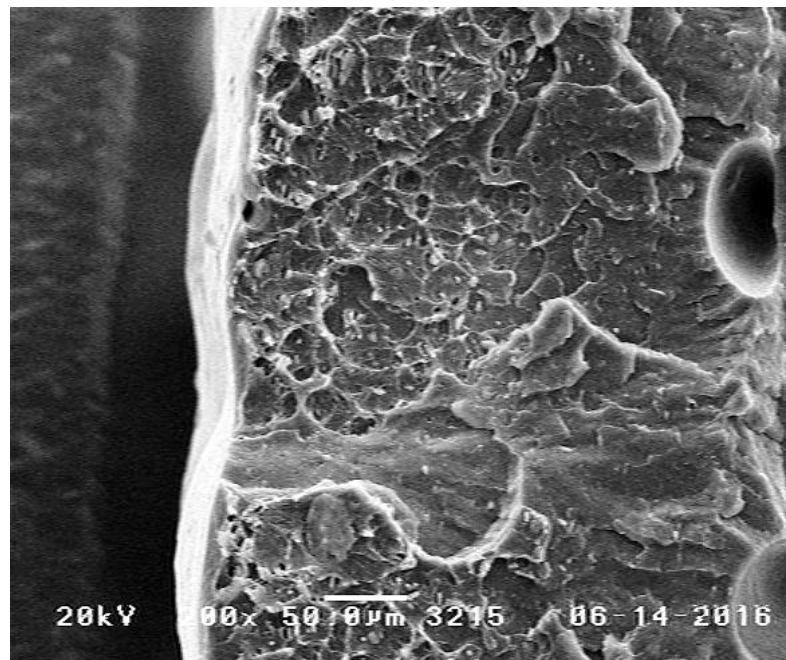


Abbildung 49: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Probe mit 5 Gew.-% modifizierten Calciumhydroxalat (*mod. CaHg_a*) mit 200facher Vergrößerung.

In Abbildung 50 ist ein großer Partikel im rechten oberen Bereich sichtbar und einige weitere kleinere. Durch die Zwischenschichtmodifizierung und die anschließende Extrusion bestand die Möglichkeit delaminierte Partikel zu erhalten. Solche Partikel wären deutlich schmäler als die vorliegenden, somit kann davon ausgegangen werden, dass keine Delaminierung stattgefunden hat.

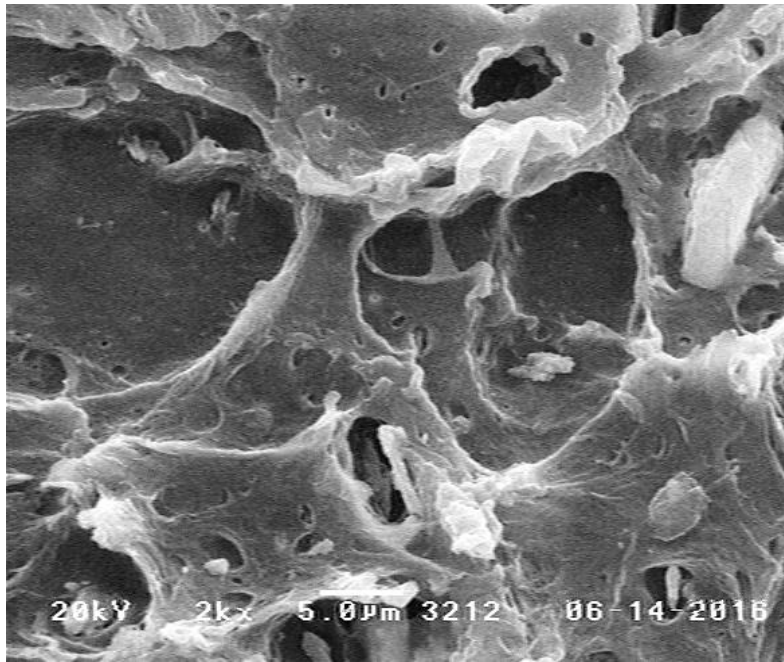


Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Probe mit 5 Gew.-% modifizierten Calciumhydrotalcit (*mod. CaHg_a*) mit 2000facher Vergrößerung.

4.2.2.3. Zusammenfassung und Fazit der Zwischenschichtmodifizierung

Die geplante Zwischenschichtmodifizierung mit Dodecylsulfat konnte in den meisten Fällen erfolgreich umgesetzt werden. Auch bei den Proben, bei denen die Reflexe bei 5,9 ° und 8,8 ° nicht vorhanden sind, kann eine Zwischenschichtmodifikation nicht ausgeschlossen werden, da bei einer all-trans Konformation mit einem Inklinationwinkel von 90 ° der entsprechende Reflex außerhalb des Messbereiches liegt. Bei einigen modifizierten Hydrotalciten hat sich die Oberfläche massiv erhöht. Dies deutet auf eine Zerstörung der Hydrotalcitplättchen hin und diese Vermutung wird dadurch bestärkt, dass in den Diffraktogrammen dieser Proben außer den Calcit-Reflexen alle anderen Reflexe nur eine sehr geringe Intensität aufweisen. Ein vollständiger Austausch des Carbonations durch Dodecylsulfat konnte nicht erreicht werden.

Bei der Einarbeitung der modifizierten Calciumhydrotalcite in Polyethylen konnte trotz nicht erfolgter Delaminierung teilweise eine deutliche Verringerung der Zelllängen erreicht werden. Das beste Ergebnis zeigt hierbei *mod. CaHf_a*. Dieses zeigt auch mit 17,2 % den höchsten TOC-Wert und mit einem Massenverlust von 16,9 % bis 210 °C stellt es die größte Gasmenge für die Schaumbildung im Vergleich zu den anderen modifizierten Hydrotalciten zur Verfügung. Die Oberfläche hat sich im Vergleich zur Ausgangssubstanz bei dieser Probe von 10,4 auf 5,1 m²/g verringert. Daraus lässt sich schließen, dass für die Schaumbildung die Größe der Oberfläche nur einen geringen Einfluss spielt. Wichtiger sind eine hohe Wasserabgabe und/oder ein hoher TOC-Wert. Durch die Erhöhung der Wasserabgabe bis 210 °C steigt die zur Verfügung stehende Treibgasmenge für die Schaumbildung. Die Erhöhung des TOC-Wertes bedeutet, dass sich mehr Dodecylsulfat im Füllstoff befindet und die Partikeloberfläche somit unpolar ist. Ob alleine die Erhöhung der Treibgasmenge zur Verringerung der Zelllänge führt oder ob auch die Modifizierung mit Natriumdodecylsulfat einen Einfluss hat, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht beantwortet werden, da keine Probe mit einer hohen Wasserabgabe und einem niedrigen TOC-Wert oder einer niedrigen Wasserabgabe und einem hohen TOC-Wert vorhanden ist. Daher wird im nächsten Schritt ein mit Stearinsäure oberflächenmodifiziertes gemahlenes Hydrotalcit verwendet. Diese Modifizierung hat nur einen geringen Einfluss auf die Wasserabgabe, sorgt aber wie die durchgeführte Reaktion mit Natriumdodecylsulfat für eine unpolare Partikeloberfläche. So ist es möglich diese beiden Effekte getrennt voneinander zu betrachten.

4.2.3. Oberflächenmodifizierung

4.2.3.1. Füllstoffeigenschaften nach Oberflächenmodifizierung

Da das gemahlene Calciumhydrotalcit im Vergleich zu dem ungemahlenen Calciumhydrotalcit schon bei geringeren Konzentrationen eine Verringerung der Dichte bewirkt, wird von diesem im Folgenden eine oberflächenmodifizierte Variante getestet. Bei *CaHfm* handelt es sich um ein gemahlene Calciumhydrotalcit, welches mit weniger als 3 Gew.-% Stearinsäure oberflächenmodifiziert ist. Zunächst wird der genaue Stearinsäuregehalt der verwendeten Charge berechnet. Für diese wird ein *TOC*-Wert (*total organic carbon*) von 1,80 % angegeben. Ausgehend von diesem Wert wird für die verwendete Charge ein Anteil von 2,4 Gew.-% Stearinsäure, bezogen auf die Menge an unmodifiziertem Calciumhydrotalcit, berechnet. Zur Berechnung des Massenanteils von Stearinsäure auf der Oberfläche des Calciumhydrotalcits wird die Definition des *TOC*-Wertes (Formel 16)^[129] verwendet, wobei sich die Masse an organischem Kohlenstoff $m(C_{org.})$ allein aus dem Kohlenstoff der Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome) zusammensetzt (Formel 17). Die Masse der Stearinsäure wird mit Formel 18 beschrieben.

$$TOC = \frac{m(C_{org.})}{m(Probe)} \quad 16$$

$$m(C_{org.}) = n(C_{org.}) \cdot M(C) = 18 \cdot n(Stearinsäure) \cdot M(C) \quad 17$$

$$n(Stearinsäure) = \frac{m(Stearinsäure)}{M(Stearinsäure)} \quad 18$$

Durch Einsetzen der Formeln 17 und 18 in Formel 16 und umformen nach der Masse der Stearinsäure wird Formel 19 erhalten. Mit Hilfe des bekannten *TOC*-Wertes und der molaren Massen wird für 1 g Probenmasse 0,024 g Stearinsäure berechnet. Daraus ergibt sich ein Stearinsäureanteil von 2,43 Gew.-%.

$$\begin{aligned} m(Stearinsäure) &= \frac{TOC \cdot m(Probe)}{18 \cdot M(C)} \cdot M(Stearinsäure) \\ &= \frac{1,80\% \cdot 1\text{ g}}{18 \cdot 12,01\text{ g/mol}} \cdot 284,48\text{ g/mol} \\ &= 0,024\text{ g} \\ &\rightarrow 2,43\text{ Gew.} - \% \text{ Stearinsäure} \end{aligned} \quad 19$$

Die Oberfläche nach BET beträgt $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$ und für die Partikelgröße wird ein $d(50)$ -Wert von 523 nm angegeben. Dieser Wert liegt nur knapp über dem des gemahlene unmodifizierten Calciumhydroxalcalcits (CaHf , $d(50)$: 513 nm).

Von beiden gemahlene Füllstoffen wird die thermische Zersetzung im Stickstoffstrom gemessen und in Abbildung 51 aufgetragen. In den Zersetzungskurven sind nur sehr geringfügige Unterschiede zwischen unmodifiziertem (CaHf) und oberflächenmodifiziertem Calciumhydroxalcalcit (CaHfm) sichtbar.

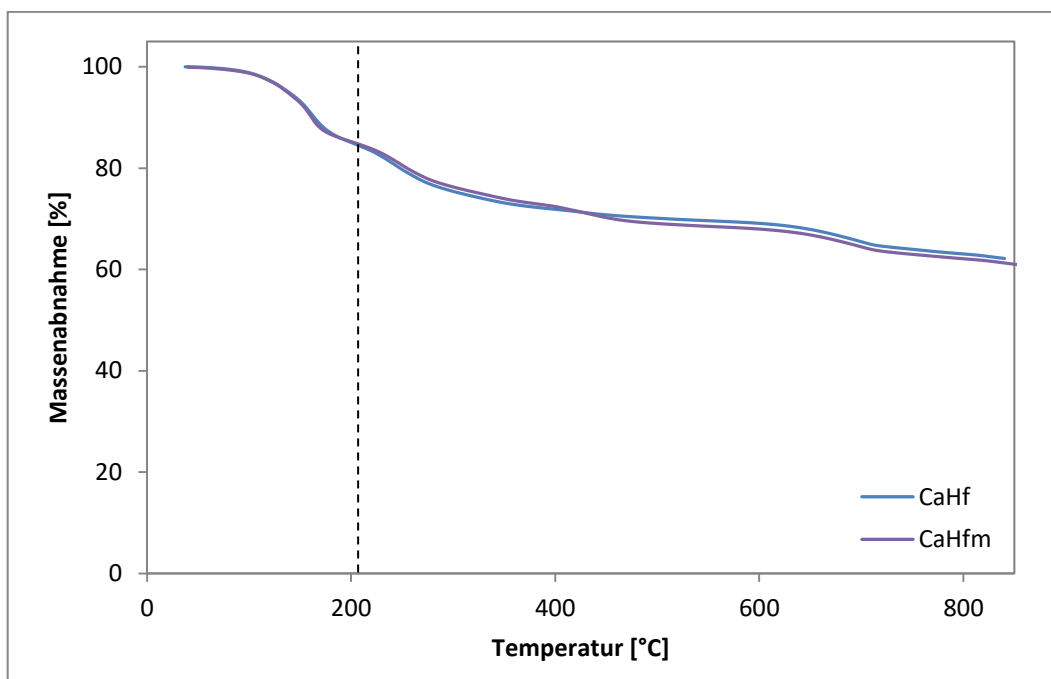


Abbildung 51: Thermogravimetrische Analyse von CaHf (gemahlene und unmodifiziertes Calciumhydroxalcalcit) und CaHfm (gemahlene und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalcalcit), gestrichelte Linie bei 210 °C.

4.2.3.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen

4.2.3.2.1. Dichte und Zellmorphologie

Das gemahlene und mit Stearinsäure modifizierte Calciumhydroxalcalcit CaHfm wird, wie in den vorherigen Kapiteln, in LLDPE eingearbeitet. Durch die Einarbeitung werden Bänder mit Zellen erhalten. Die Charakterisierung erfolgt analog zu den bisher diskutierten Füllstoffen. Die erhaltenen Messwerte werden mit denen des in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Calciumhydroxalcalcit CaHf verglichen. CaHfm wird zweimal in Polyethylen eingearbeitet, die Dichten dieser Proben werden mit der Konzentrationsreihe von CaHf in Abbildung 52 verglichen.

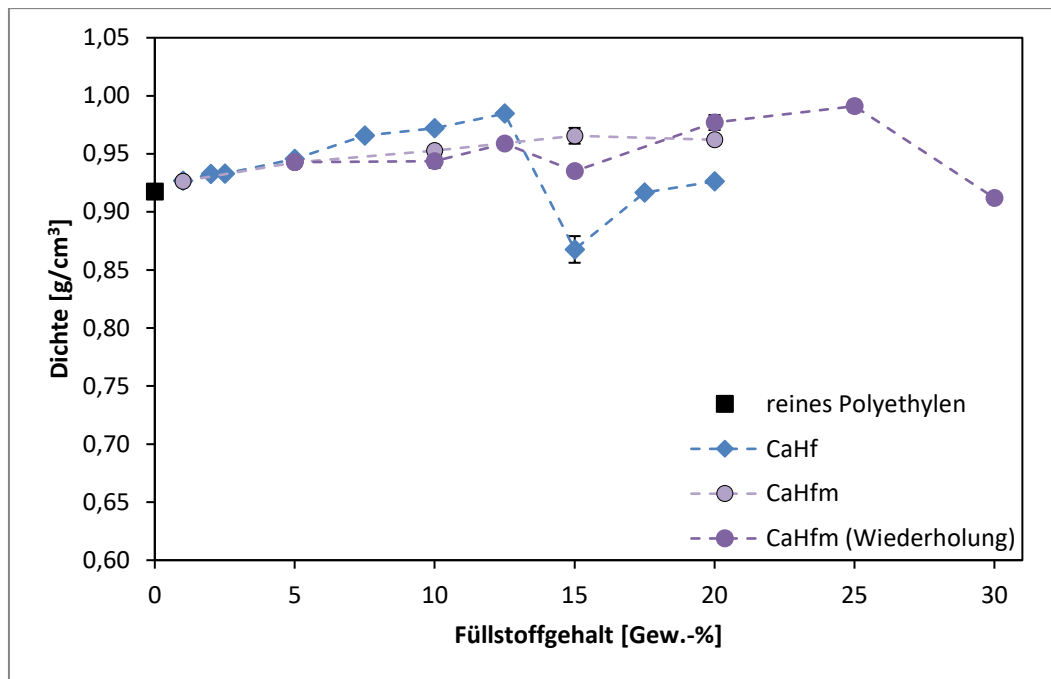


Abbildung 52: Dichte von Bändern mit *CaHf* (gemahlen und unmodifiziert Calciumhydroxalzit) und *CaHfm* (gemahlen und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalzit) bei verschiedenen Konzentrationen in LLDPE eingearbeitet.

Mit 1 und 5 Gew.-% *CaHfm* werden die gleichen Dichten gemessen wie mit *CaHf*. Bis 12,5 Gew.-% Füllstoff werden niedrigere Werte mit dem modifizierten Calciumhydroxalzit erhalten. Der bei 15 Gew.-% *CaHf* deutlich erkennbare Sprung in der Dichte ist nur bei einer Konzentrationsreihe mit *CaHfm* vorhanden und dieser ist deutlich geringer ausgeprägt. So verringert sich die Dichte der Proben mit unmodifiziertem Calciumhydroxalzit zwischen 12,5 und 15 Gew.-% des Füllstoffes von 0,99 g/cm³ auf 0,87 g/cm³. Bei dem modifizierten Calciumhydroxalzit ändert sich die Dichte nur von 0,96 g/cm³ auf 0,94 g/cm³. Im folgendem steigt diese wieder auf 0,98 bzw. 0,99 g/cm³ bei 20 bzw. 25 Gew.-% *CaHfm* an. Erst bei 30 Gew.-% ist ein deutlicher Sprung auf 0,91 g/cm³ in der Dichte sichtbar.

Die Bänder der Konzentrationsreihe mit *CaHfm* werden mittels Lichtmikroskopie auf ihre Zelleigenschaften untersucht. Die Mikroskopieaufnahmen der Bänder mit 10, 15, 20 und 25 Gew.-% werden in Abbildung 53 gezeigt. In diesen Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass mit steigender Konzentration die Anzahl an großen Zellen relativ stabil bleibt und sich vor allem die Anzahl an kleinen Zellen erhöht. Wobei die Form der Zellen bei der Probe mit 25 Gew.-% nicht mehr wie bisher länglich oval, sondern rundlicher ist. Ob eine Zelle rundlicher oder oval ist, hängt zum großen Teil von der Dehnung der Polymerschmelze während des Erkaltes der Schmelze ab. Diese Dehnung wird von der Geschwindigkeit des Abzugbandes, welche bei allen Versuchen konstant gehalten wurde, und dem Durchsatz der Compoundmischung beeinflusst. Letzteres kann mit dem verwendeten volumetrischen Feeder nicht konstant gehalten werden und hängt von der Rieselfähigkeit der Polymer/Füllstoff-

Mischung ab. Diese Variation der Zellform spielt somit bei der Beurteilung der Schaumqualität nur eine untergeordnete Rolle, obwohl sie die Zelllängenverteilung zu kleineren Zelllängen verschiebt.

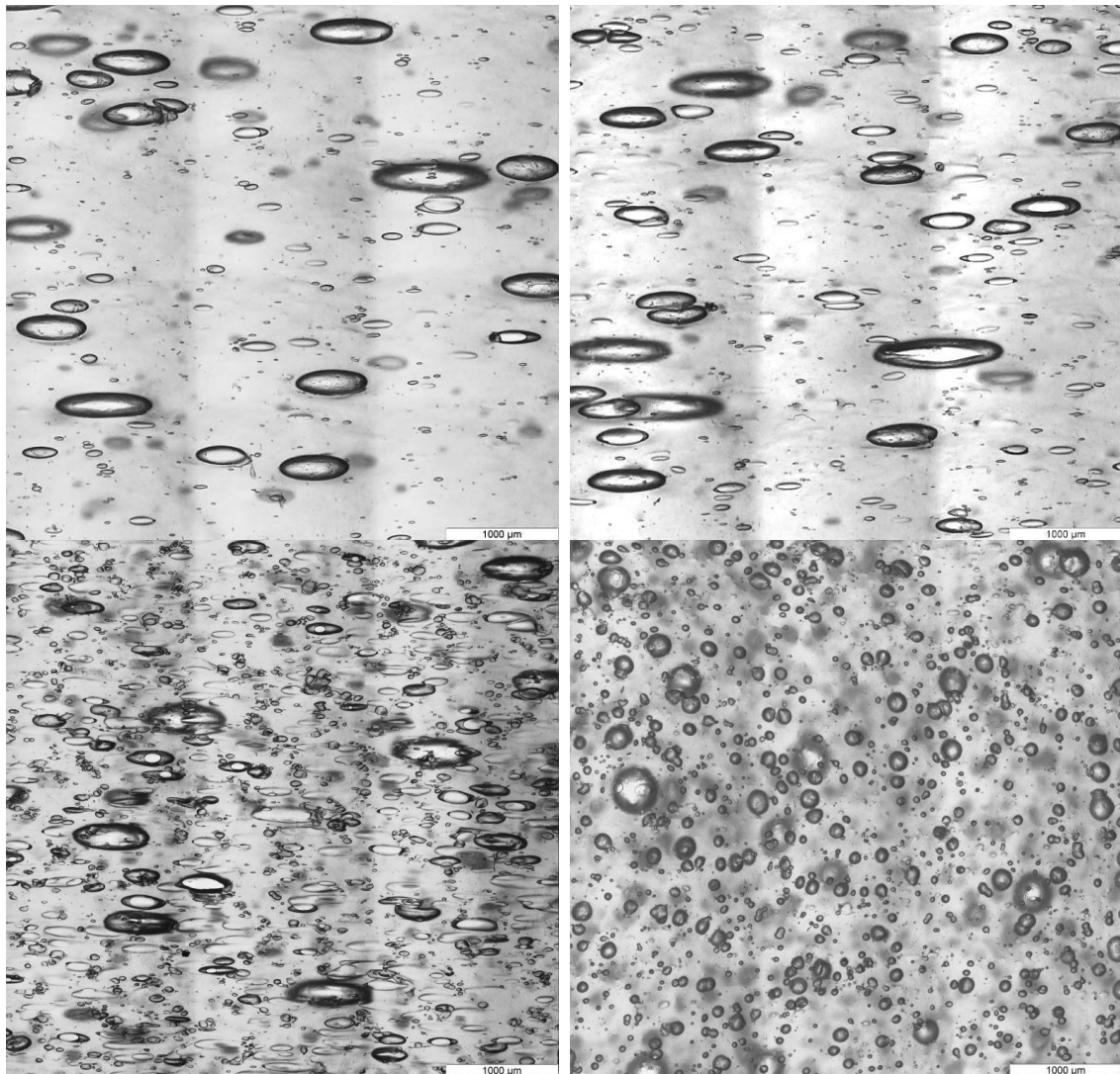


Abbildung 53: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 10 Gew.-% (oben links), 15 Gew.-% (oben rechts), 20 Gew.-% (unten links) bzw. 25 Gew.-% (unten rechts) gemahlenem und mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*).

Bei 30 Gew.-% des oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcits (*CaHfm*) ist in der Dichtemessung eine deutliche Abnahme im Vergleich zum vorherigen Wert sichtbar. Im Gegensatz zu den Bändern mit geringerer Füllstoffkonzentration sind in den Lichtmikroskopieaufnahmen dieser Probe (Abbildung 54) nur wenige klar definierte Zellen erkennbar, sondern eine offenporige Struktur. Diese Beobachtung bestätigt auch die Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Bruchkante dieser Probe (Abbildung 55).

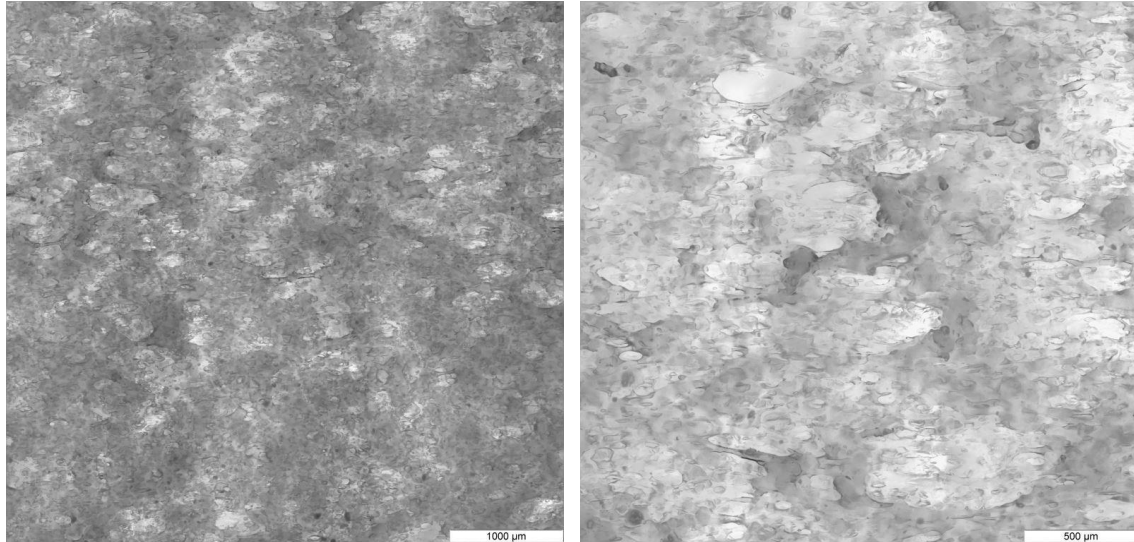


Abbildung 54: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 30 Gew.-% gemahlenem und mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) bei 5-facher (links) und 10-facher (rechts) Vergrößerung.

In der Rasterelektronenmikroskopieaufnahme des Bandes mit 30 Gew.-% *CaHfm* sind viele größere und kleinere Zellen zu erkennen, von denen einige, vor allem in der Nähe der Bandoberflächen, miteinander verbunden sind.

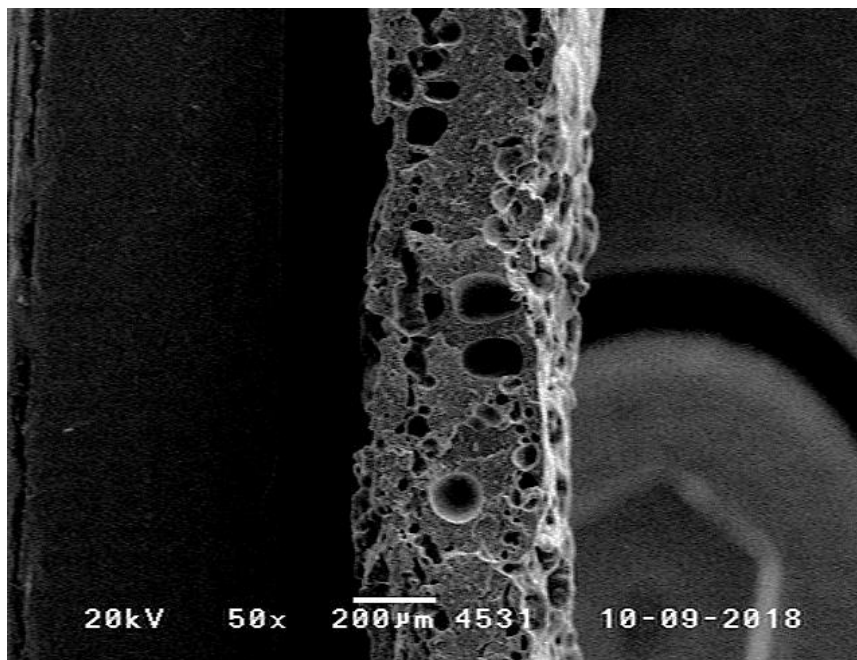


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Probe mit 30 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) mit 50facher Vergrößerung.

Von den Bändern bis 25 Gew.-% werden die gemessenen Zelllängen von jeweils 50 Zellen in Abbildung 56 aufgetragen. Von der Probe mit 30 Gew.-% war aufgrund der hohen Anzahl an offenzelligen Zellen nicht möglich eine repräsentative Auswahl an Zellen zu vermessen. Wie bei den beiden zuvor

betrachteten Füllstoffen ist auch hier eine Zunahme der Zellen mit einer Länge von $50\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger mit steigender Füllstoffkonzentration zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die Anzahl an Zellen mit einer Länge von mehr als $150\text{ }\mu\text{m}$ ab.

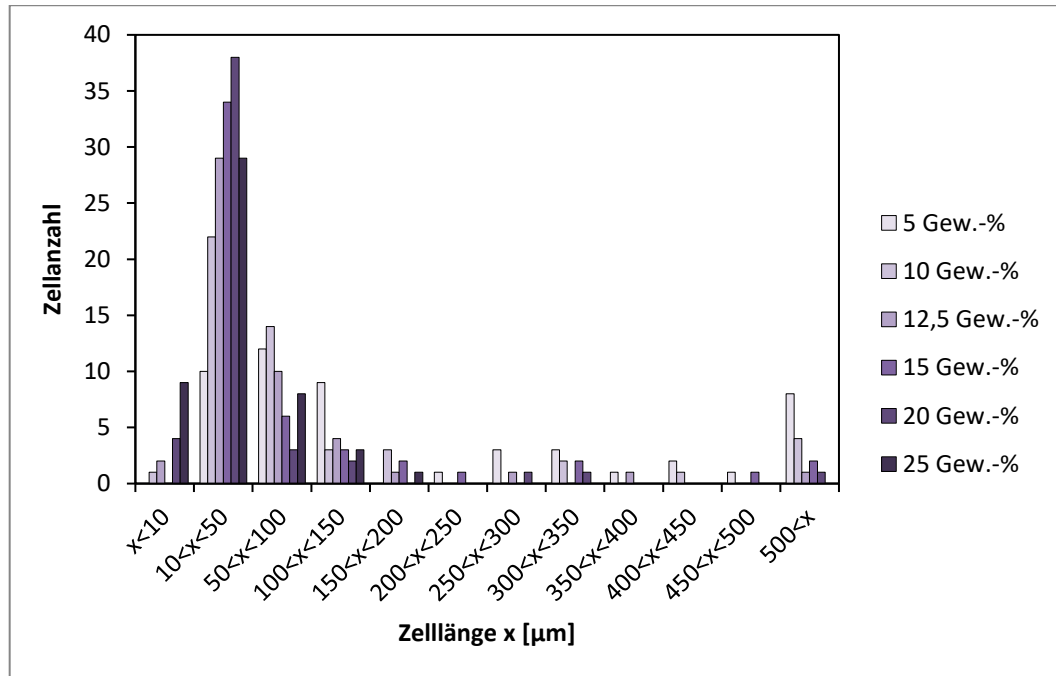


Abbildung 56: Zellenlängenverteilung von sechs Bändern, welche zwischen 5 und 25 Gew.-% gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

4.2.3.2.2. Zugdehnungsverhalten

Von den Bändern mit oberflächenmodifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) werden zur Betrachtung ihrer mechanischen Eigenschaften Zugdehnungsversuche durchgeführt. Die Werte der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung werden in Abbildung 57 und Abbildung 58 mit den Ergebnissen der Messung der Konzentrationsreihe des unmodifizierten und gemahlenen Calciumhydrotalcits *CaHf* verglichen.

Während bei den Proben mit *CaHf* der Verlauf der Zugfestigkeit dem Verlauf der Dichte der einzelnen Proben ähnelt, ist dies bei den Proben mit *CaHfm* nicht der Fall. So ist in der Zugfestigkeit und der Bruchdehnungswerten zusätzlich zu dem auch in der Dichtemessung vorhandenem Sprung zwischen 25 und 30 Gew.-% ein Sprung zwischen 5 und 10 Gew.-% sichtbar.

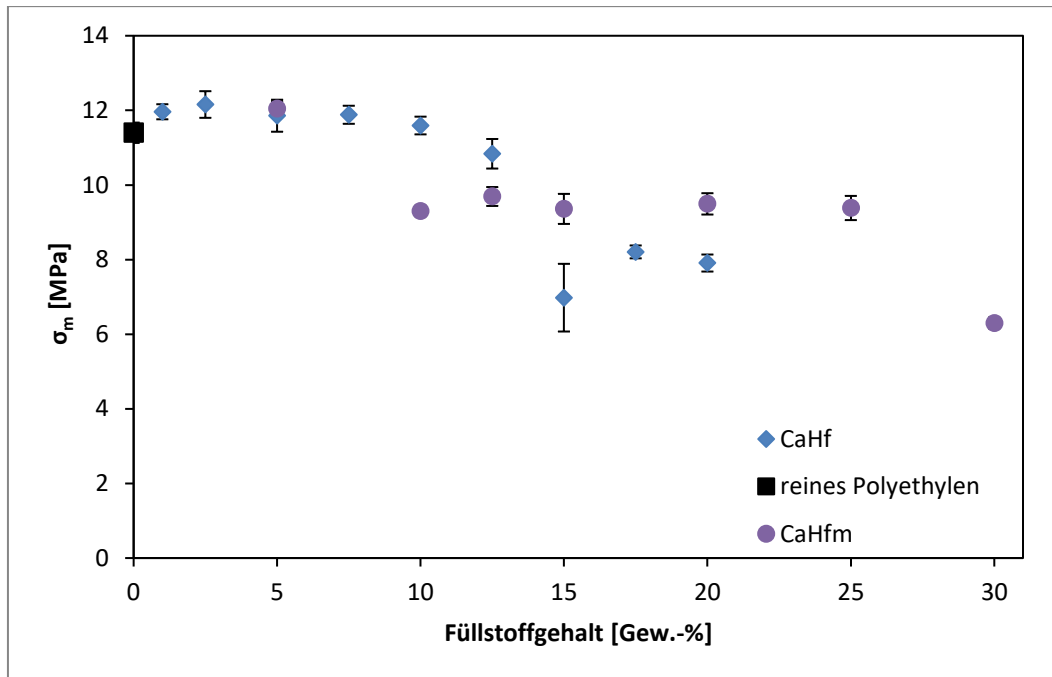


Abbildung 57: Mittelwerte der Zugfestigkeit der Konzentrationsreihen mit gemahlenem, unmodifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und mit gemahlenem mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*).

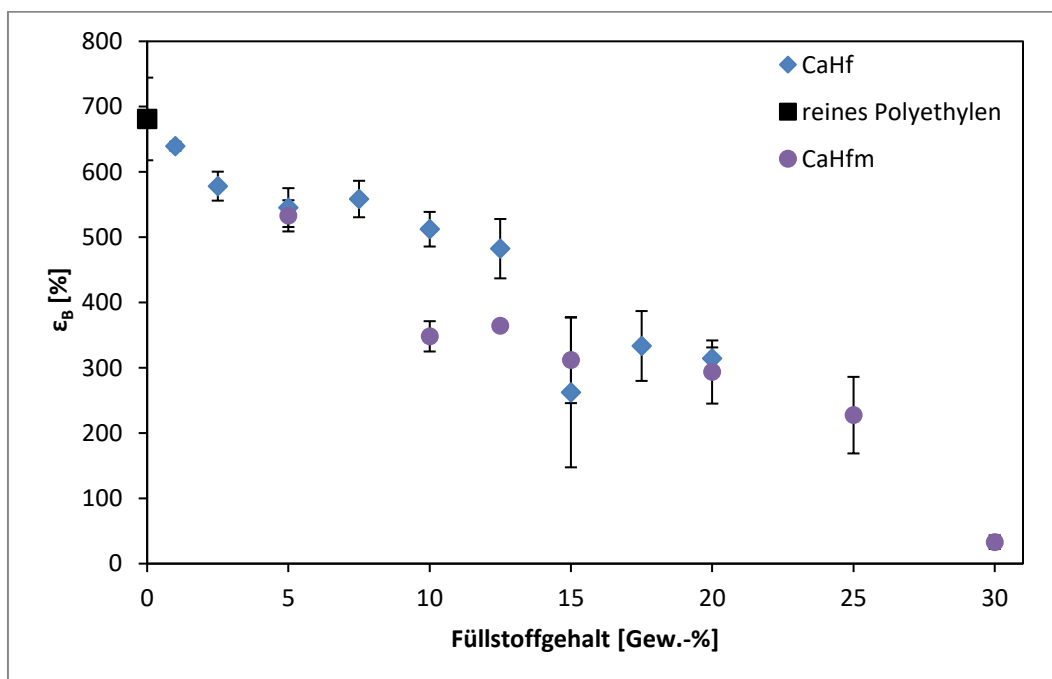


Abbildung 58: Mittelwerte der Bruchdehnung der Konzentrationsreihen mit gemahlenem, unmodifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und mit gemahlenem mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*).

Die Bruchdehnung sinkt mit steigendem Füllstoffgehalt immer weiter ab, bis bei 30 Gew.-% nur noch eine Dehnung von 33 % erreicht wird.

4.2.3.3. Zusammenfassung und Fazit der Oberflächenmodifizierung

Wie erwartet wird durch die Oberflächenmodifizierung eine bessere Rieselfähigkeit und damit auch die Verarbeitung verbessert. Somit war es möglich bis zu 30 Gew.-% des oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcits einzuarbeiten. Allerdings verschlechterte sich dadurch die Schaumqualität. Der Vergleich der Proben mit jeweils 15 Gew.-% Füllstoff zeigt für das unmodifizierte Calciumhydrotalcit eine Dichte von $0,87 \text{ g/cm}^3$ und für das modifizierte eine Dichte von minimal $0,94 \text{ g/cm}^3$. Ein Sprung im Dichteverlauf ist erst bei 30 Gew.-% oberflächenmodifiziertem Füllstoff vorhanden. Bei dieser Probe sind allerdings die Zellen nicht gleichmäßig verteilt, sondern in den Lichtmikroskopieaufnahmen weiterhin einige große, neben vielen kleinen Zellen erkennbar. Zusätzlich sind so viele offene und miteinander verbundene Zellen sichtbar, dass eine Auswertung der Zelllängenverteilung nicht möglich ist. Auch die mechanischen Eigenschaften der Probe mit 30 Gew.-% Füllstoff sind schlecht. So beträgt die Bruchdehnung nicht einmal mehr 50 %. Die Zelllängenverteilung der beiden Proben mit 15 Gew.-% Füllstoff sind in Abbildung 59 aufgetragen. Die Probe mit *CaHfm* weist im Gegensatz zu der Probe mit *CaHf* Zellen mit einer Länge von mehr als $200 \mu\text{m}$ und dafür keine Zellen mit einer Länge von weniger als $10 \mu\text{m}$ auf.

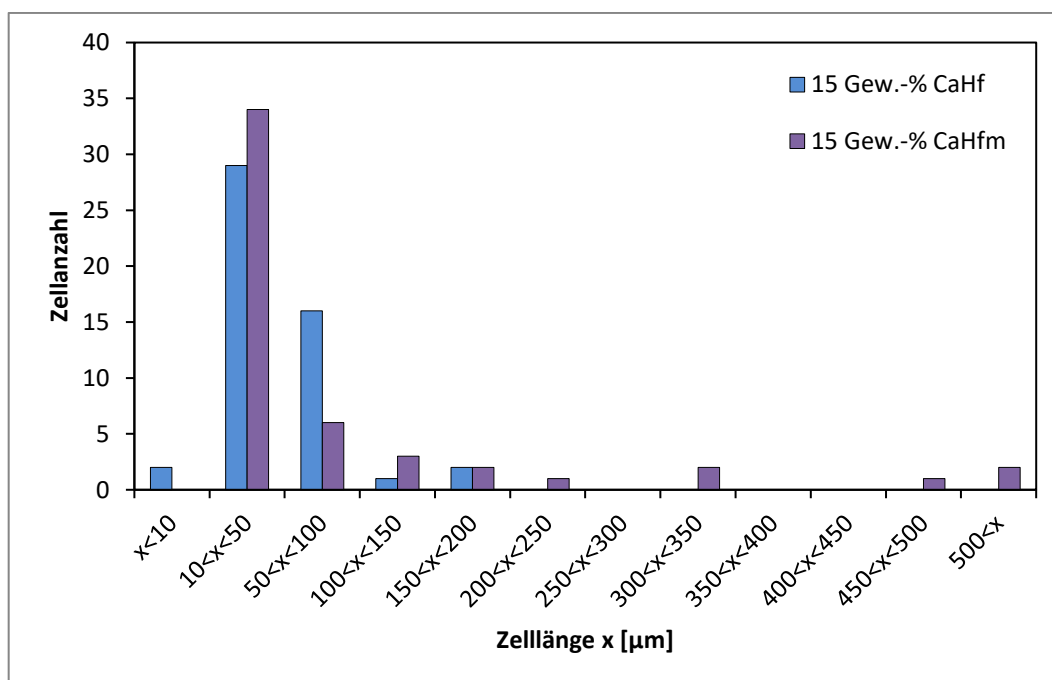


Abbildung 59: Vergleich der Zelllängenverteilung zwischen Proben mit jeweils 15 Gew.-% unmodifizierten (*CaHf*) bzw. mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*).

Begründet werden kann die schlechtere Schaumbildung mit der Formel für die Gibbs-Energie der heterogenen Nukleierung. In diese fließt der Kontaktwinkel zwischen entstehender Zelle und Nukleierungsmittel ein. Durch die Oberflächenbenetzung des Hydrotalcit mit Stearinsäure wird dessen

Oberfläche hydrophob. Dadurch verschlechtert sich die Benetzung des Füllstoffes durch Wasser und somit vergrößert sich der Kontaktwinkel. Bei größerem Kontaktwinkel wird die Gibbs-Energie für die Zellnukleierung größer und die Keimbildung somit erschwert.

Unabhängig von den Ergebnissen der Dichtebestimmung wird im nächsten Schritt mit dem Calciumhydrotalcit, welches sich am besten verarbeiten lässt, *CaHfm*, weiterverwendet. Wie im Kapitel 2.4 Weitere Zusätze beschrieben, wirkt sich auch eine Verringerung der Oberflächenspannung zwischen Zelle und Umgebung σ_{lg} positiv auf die Zellnukleierung aus. Dies kann beispielsweise durch den Zusatz von Phasenvermittlern zu der Polymerschmelze erfolgen. Im Folgenden werden daher verschiedene polymere Vermittler mit Maleinsäureanhydrid als polare Gruppe und ein Vermittler mit Acrylsäure getestet. Erwartet wird somit eine Erhöhung der Zellanzahl bei gleichzeitiger Verringerung der Zellgröße und der Dichte. Der Vermittler, der zusammen mit dem oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit *CaHfm* die niedrigste Dichte ergibt, wird zuletzt mit dem gemahlenden, unmodifizierten Calciumhydrotalcit *CaHf* extrudiert und analysiert, da mit diesem Hydrotalcit alleine der Schaum mit der geringsten Dichte erhalten wird.

4.3. Zugabe von Phasenvermittlern

4.3.1. Eigenschaften der Phasenvermittler

Die Stabilität von Gaszellen in Polymerschmelzen kann auf verschiedene Art und Weisen erhöht werden. Eine Möglichkeit sind Phasenvermittler. Um den hier als Schäumungsmittel verwendeten Wasserdampf in der unpolaren Polyethylenschmelze zu stabilisieren, wird ein Phasenvermittler mit polaren und unpolaren Bereichen benötigt. In dieser Arbeit werden im Folgenden fünf verschiedene maleinsäureanhydridhaltige Polymere und ein Polymer mit Acrylsäuregruppen, als Vergleich, untersucht.

Polymere mit Maleinsäureanhydrid werden bei der Schaumherstellung häufig als Kompatibilisatoren eingesetzt um verschiedene Nukleierungsmittel, wie Holzfasern, Ton oder Montmorillonit besser im Matrixpolymer zu verteilen.^[31,62,93,130] Auch als Phasenvermittler zwischen Polymerblends oder zwischen Matrix und Wassercarrier, wie Stärke, finden Copolymere mit Maleinsäureanhydrid in der Schaumherstellung Anwendung.^[41,83] In Mineralien, bei denen eine Exfolierung durch Schichtstrukturen möglich ist, können Maleinsäureanhydridcopolymere als Zwischenschichtmodifikatoren verwendet werden.^[30,95] Eingesetzt wurden dabei meist gepfropfte Copolymere mit Polyolefinen oder Styrol als Basispolymer. Einen direkten Einfluss auf die Schaummorphologie beschreibt Wypych bei Polymilchsäure, aus diesem wurde mittels reaktiver Schaumextrusion und einem mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylen zunächst ein verzweigtes Polymer und daraus ein homogener Schaum, mit feineren Zellen und einer höheren Expansionsrate als ohne das Maleinsäureanhydrid hergestellt.^[95]

Bei zwei der sechs verwendeten Vermittler handelt es sich um Polyolefine, auf die Maleinsäureanhydrid gepfropft ist. Bei *Scona TSEB 2113 GB (PEBA-g-MAH)* ist das Maleinsäureanhydrid auf ein Ethylenbutylacrylatcopolymer gepfropft und bei *Fusabond E226 (PE-g-MAH)* auf ein Polyethylen. Der Säuregehalt des *PE-g-MAH* liegt bei 1 Gew.-%^[131,132] und des *PEBA-g-MAH* bei 0,6 Gew.-%^[133].

Die Strukturformeln der anderen vier Vermittler werden in Abbildung 60 bis Abbildung 62 gezeigt.

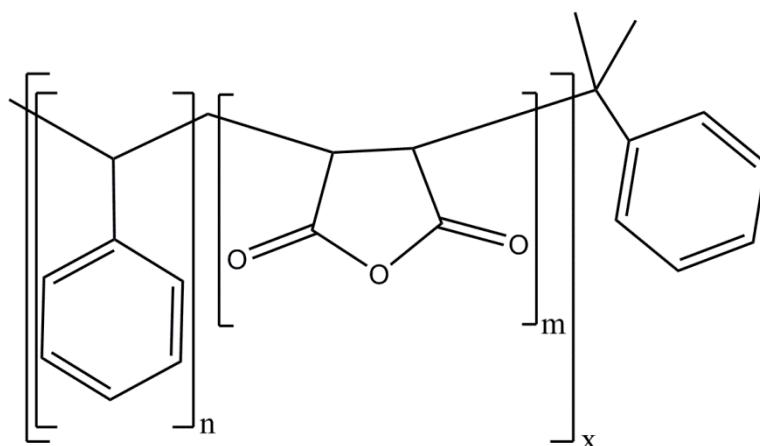


Abbildung 60: Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol, ein statistisches Copolymer mit 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid mit Cumol endgruppenterminiert.^[134]

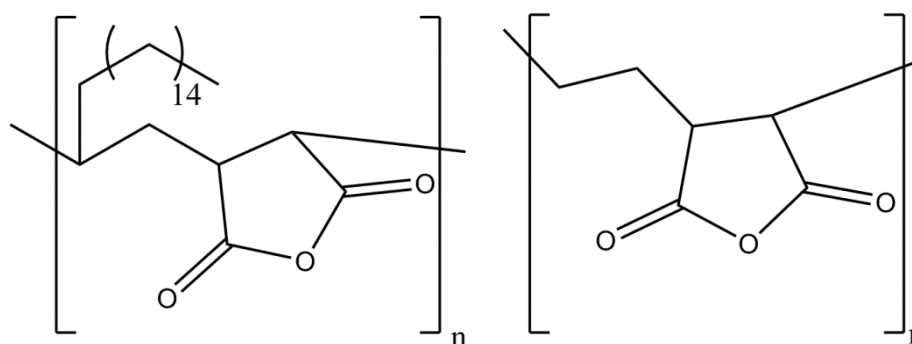


Abbildung 61: Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen (links) mit 28 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen (Handelsname ZeMac E60-P, rechts) mit 78 Gew.-% Maleinsäureanhydrid. Beide sind alternierende Copolymere.

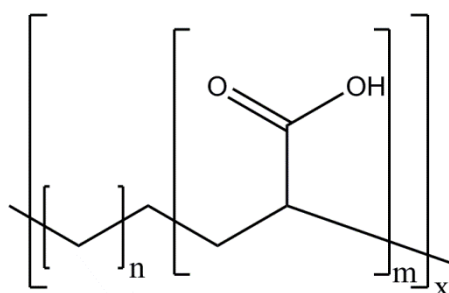


Abbildung 62: Polyacrylsäure-*co*-ethylen, ein statistisches Copolymer mit 20 Gew.-% Acrylsäure.^[135]

Die Angaben der Hersteller zu Molekulargewicht und Schmelzbereich der verwendeten Vermittler sind in Tabelle 10 eingetragen. Die Säureanteile der alternierenden Copolymere sind anhand der Strukturformel berechnet.

Tabelle 10: Molekulargewichte und Schmelzbereiche der verwendeten Vermittler.

Bezeichnung	Molekulargewicht M_n [g/mol]	Schmelzbereich [°C]	Anteil Säure [Gew.-%]
PEBA-g-MAH		50-140 ^[136]	0,6 ^[133]
PE-g-MAH		120 ^[137]	1 ^[131,132]
Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol	19.000 ^[134]	150 ^[138]	25 ^[134]
Polymaleinsäureanhydrid-alt-1-octadecen	30.000-50.000 ^[139]		28
Polymaleinsäureanhydrid-alt-ethylen	27.000 ^[140]	150-160 ^[140]	78
Polyacrylsäure-co-ethylen		92-105 ^[135]	20 ^[135]

Die angegebenen Schmelzbereiche liegen alle unterhalb der Extrusionstemperatur von maximal 210 °C. Zusätzlich wird noch die thermische Zersetzung mittels Thermogravimetrische Analyse im Stickstoffstrom untersucht (Abbildung 63).

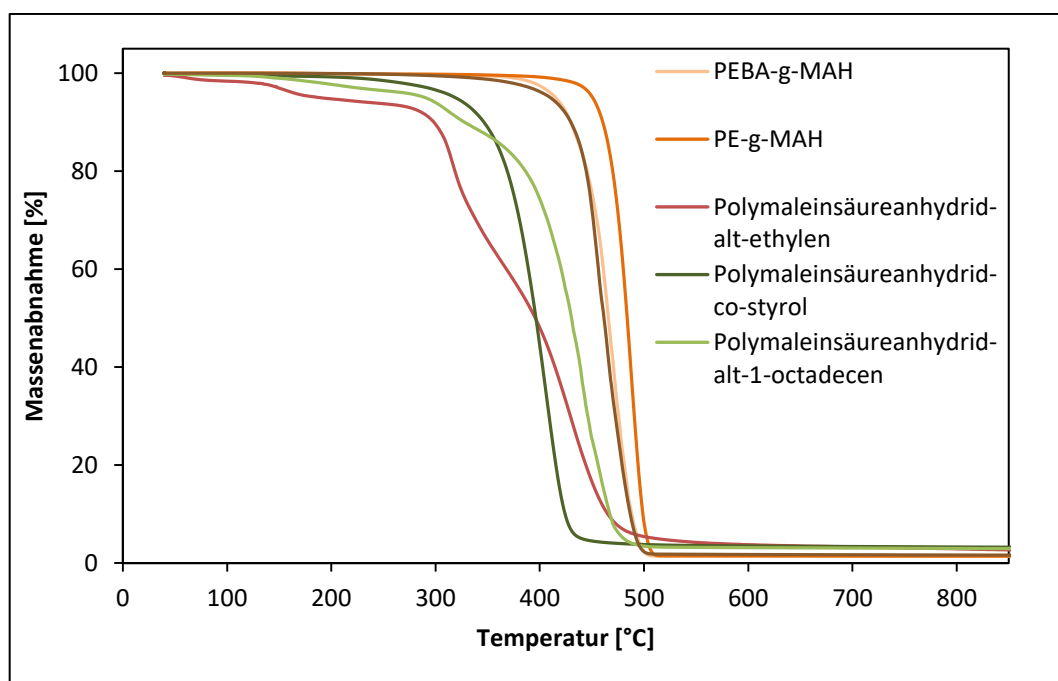


Abbildung 63: Thermogravimetrische Analyse der sechs verschiedenen Vermittler.

Der Vermittler Polymaleinsäureanhydrid-alt-ethylen besitzt einen $T_{95\%}$ -Wert von 190 °C, alle anderen Vermittler einen $T_{95\%}$ -Wert von über 250 °C. Der Vermittler Polymaleinsäureanhydrid-alt-ethylen ist hygroskopisch, daher wird im vorderen Bereich der TGA-Kurve zunächst Wasser abgegeben. Eine Zersetzung findet auch bei dieser Substanz erst bei 320 °C^[140] und damit oberhalb der Extrusionstemperatur von 210 °C statt.

4.3.2. Ergebnisse der Einarbeitung in Polyethylen

4.3.2.1. Dichte und Zellmorphologie

Die Vermittler werden zunächst mit bis zu 20 Gew.-% ohne Füllstoffe in *LLDPE* eingearbeitet, um die Verträglichkeit dieser Mischung feststellen zu können. Alle so hergestellten Bänder sind opak, ohne erkennbare Zellen oder Unverträglichkeiten. Die Ergebnisse dieser Extrusionen werden im Folgenden vergleichend zu den jeweiligen Bändern mit Füllstoff vorgestellt.

Die Versuche mit reinen Füllstoffen haben gezeigt, dass mit 15 Gew.-% *CaHf* in *LLDPE* ein Minimum der Dichte erreicht werden kann. Mit den anderen Füllstoffen werden so niedrige Dichten nur mit deutlich höheren Füllstoffkonzentrationen möglich. Bei diesen hohen Füllstoffmengen sind allerdings die Werte der Mechanik, insbesondere die der Bruchdehnung, signifikant schlechter. Da die Rieselfähigkeit und damit die Verarbeitung mit *CaHfm* besser sind, werden im Folgenden die Vermittler zunächst mit *CaHfm* eingearbeitet und anschließend der Vermittler, mit dem die besten Schaumergebnisse erhalten werden, mit *CaHf* eingearbeitet.

Zunächst werden die beiden Pfropfcopolymere mit je 5 Gew.-% und 15 Gew.-% *CaHfm* mit *LLDPE* extrudiert. Von diesen Bändern und den Bändern mit den entsprechenden Vermittlern ohne Füllstoff werden die Dichte bestimmt. Zusätzlich werden die Bänder mit Zellen mittels Lichtmikroskopie betrachtet und die Zelllängenverteilung ermittelt.

Die Dichte der Bänder mit den gepfropften Copolymeren werden in Abbildung 64 mit den Dichten der Bänder mit dem Füllstoff *CaHfm* (gemahlenes und oberflächenmodifiziertes Calciumhydrotalcit) verglichen.

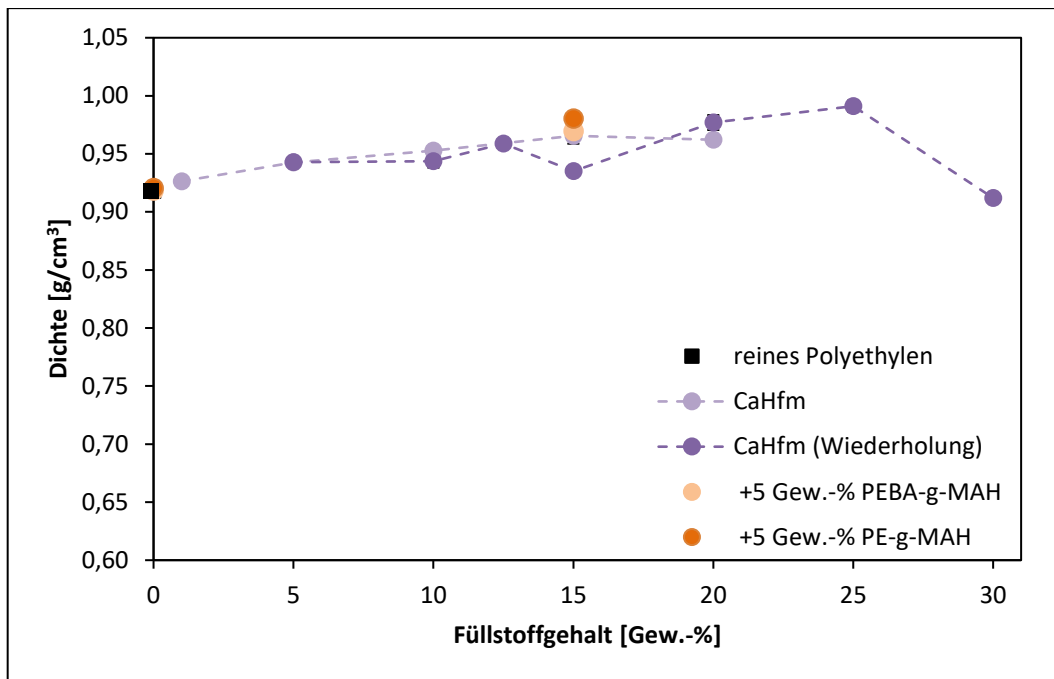


Abbildung 64: Dichte von Bändern mit *CaHfm* (gemahlen und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydrotalcit) ohne Vermittler und mit 5 Gew.-% *PEBA-g-MAH* (Maleinsäureanhydrid gepfropft auf ein Ethylenbutylacrylatcopolymer) bzw. 5 Gew.-% *PE-g-MAH* (Maleinsäureanhydrid gepfropft auf ein Polyethylen). In den Proben ohne Füllstoff sind jeweils 10 Gew.-% des Vermittlers enthalten.

Die Dichten der Bänder ohne Füllstoff unterscheiden sich, unabhängig von der Zugabe von Vermittlern, nicht. Mit 15 Gew.-% *CaHfm* und den beiden Pfropfcopolymeren werden geringfügig höhere Dichten erhalten als nur mit Füllstoff.

Die Lichtmikroskopieaufnahmen der beiden Bänder mit Füllstoff und Vermittler werden in Abbildung 65 zusammen mit einer Lichtmikroskopieaufnahme von einem Band mit 15 Gew.-% *CaHfm* gezeigt.

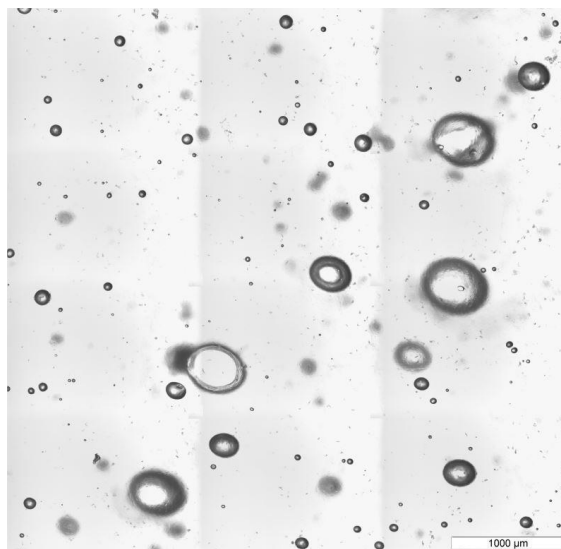
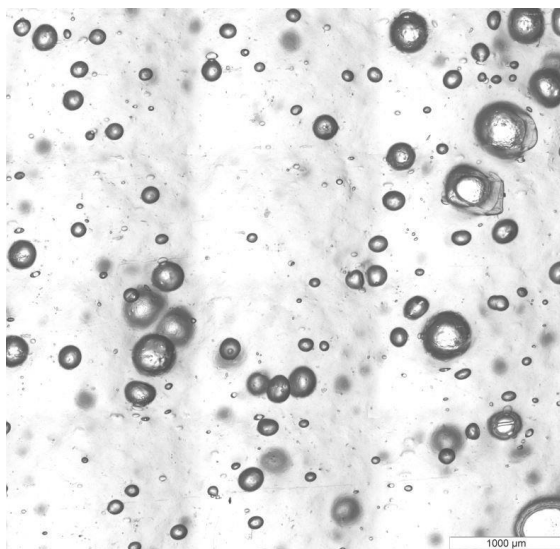


Abbildung 65: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 15 Gew.-% gemahlenem und mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydroxylapatit (*CaHfM*), oben ohne Vermittler, links unten zusätzlich mit 5 Gew.-% *PEBA-g-MAH*, rechts unten zusätzlich mit 5 Gew.-% *PE-g-MAH*.

Die Lichtmikroskopieaufnahme des Bandes, welches nur Füllstoff und keine Vermittler enthält, zeigt große und mittelgroße längliche Zellen. Die beiden Bänder mit Füllstoff und Vermittler in Abbildung 65 zeigen runde Zellen unterschiedlicher Größen. Wobei die Anzahl der Zellen in der Probe mit 5 Gew.-% *PEBA-g-MAH* im Vergleich zu der Probe mit 5 Gew.-% *PE-g-MAH* größer ist. Von beiden Bändern werden die Zelllängenverteilungen bestimmt und mit der des Bandes ohne Vermittler in Abbildung 66 verglichen.

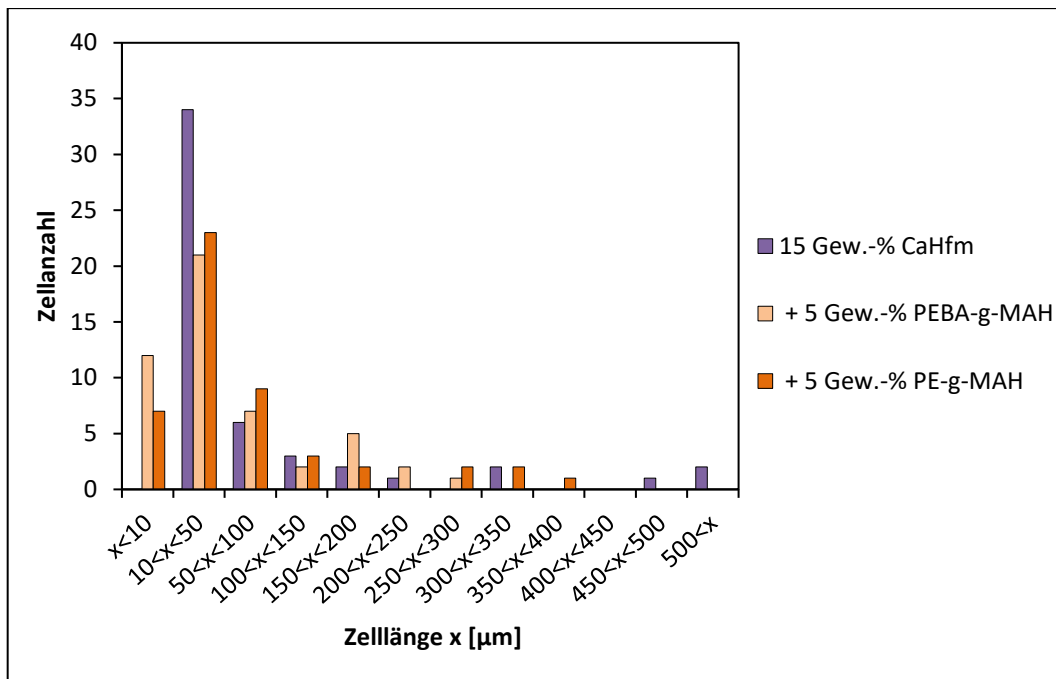


Abbildung 66: Zellenlängenverteilung von drei Bändern, welche 15 Gew.-% gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalatit (*CaHfm*) und kein Vermittler, 5 Gew.-% *PEBA-g-MAH* oder 5 Gew.-% *PE-g-MAH* enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

In den Bändern, die neben 15 Gew.-% *CaHfm* auch 5 Gew.-% eines Vermittlers enthalten, fehlen die sehr langen Zellen (länger als 400 μm). Dafür sind in diesen Bändern auch Zellen kleiner als 10 μm zu finden. Die Gesamtzahl der Zellen kleiner als 50 μm ist allerdings in allen drei Bändern ähnlich. Insgesamt ist der Einfluss der Vermittler mit gepfropften Maleinsäureanhydridgruppen auf die Zellanzahl und die Zellgröße gering.

Im nächsten Schritt werden die Einflüsse verschiedener Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit einem Säureanteil von über 20 Gew.-% untersucht. Der Vermittler mit dem größten Maleinsäureanhydrid-Anteil ist das alternierende Copolymer Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen. Dieses wird mit zwei verschiedenen Konzentrationen, 2,5 und 5 Gew.-% Vermittler, mit verschiedenen Konzentrationen an *CaHfm*, 5, 10, 15 und 20 Gew.-% Füllstoff, extrudiert. Im weiteren Verlauf werden diese beiden Konzentrationsreihen der Konzentrationsreihe von reinem *CaHfm* gegenübergestellt.

In Abbildung 67 sind die Dichten der Konzentrationsreihen mit *CaHfm* sowohl ohne Vermittler als auch mit Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen als Vermittler aufgetragen.

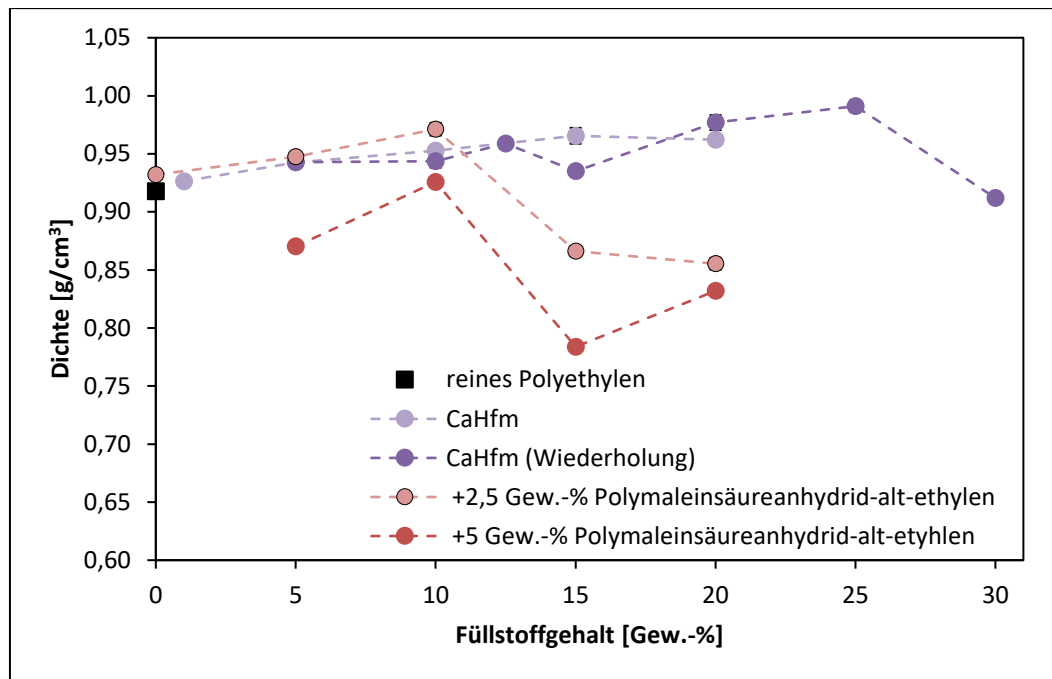


Abbildung 67: Dichte von Bändern mit *CaHfm* (gemahlen und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxycalcit) ohne Vermittler und mit 2,5 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid- α -ethylen.

Die Dichte des Bandes mit 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen zeigt eine geringfügig größere Dichte als das reine Polyethylenband. Mit 5 Gew.-% *CaHfm* und 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen wird für die Dichte ein ähnlicher Wert erhalten wie bei der Probe ohne Vermittler. Die Dichte steigt dann mit steigendem Füllstoffgehalt zunächst an, um dann mit 15 Gew.-% *CaHfm* sich deutlich zu verringern, mit 20 Gew.-% Füllstoff sinkt die Dichte nochmals minimal. Mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen wird für jede Füllstoffkonzentration eine etwas niedrigere Dichte als bei der entsprechenden Probe mit 2,5 Gew.-% des Vermittlers erhalten. Die geringste Dichte, die mit Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen und *CaHfm* erhalten wird, befindet sich bei 0,78 g/cm³. Eine noch höhere Konzentration dieses Vermittlers kann nicht verwendet werden, da es dabei zu Agglomeratbildung kommt. Auch von diesen Bändern wird die Zellverteilung anhand von Lichtmikroskopieaufnahmen bestimmt. Die Lichtmikroskopieaufnahmen der Bänder mit 15 und 20 Gew.-% Füllstoff und 2,5 bzw. 5 Gew.-% Vermittler werden in Abbildung 68 miteinander verglichen. Obwohl bereits mit 15 Gew.-% *CaHfm* deutlich verringerte Dichten im Vergleich zu den niedrigeren Füllstoffgehalten gemessen werden, sind bei 20 Gew.-% *CaHfm* deutlich mehr und kleinere Zellen sichtbar. Die Zelllängenverteilung der hergestellten Bänder mit Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen und *CaHfm* werden bestimmt und in Abbildung 70 aufgetragen. Die Aussagekraft der Zelllängenverteilung ist mit 20 Gew.-% Füllstoff nur noch gering, da zum einen sehr viele Zellen in den Mikroskopieaufnahmen übereinander liegen und zum anderen die Oberflächen dieser Proben sehr rau sind. Beides ist in den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Kaltbrüche in Abbildung 69 gut erkennbar.

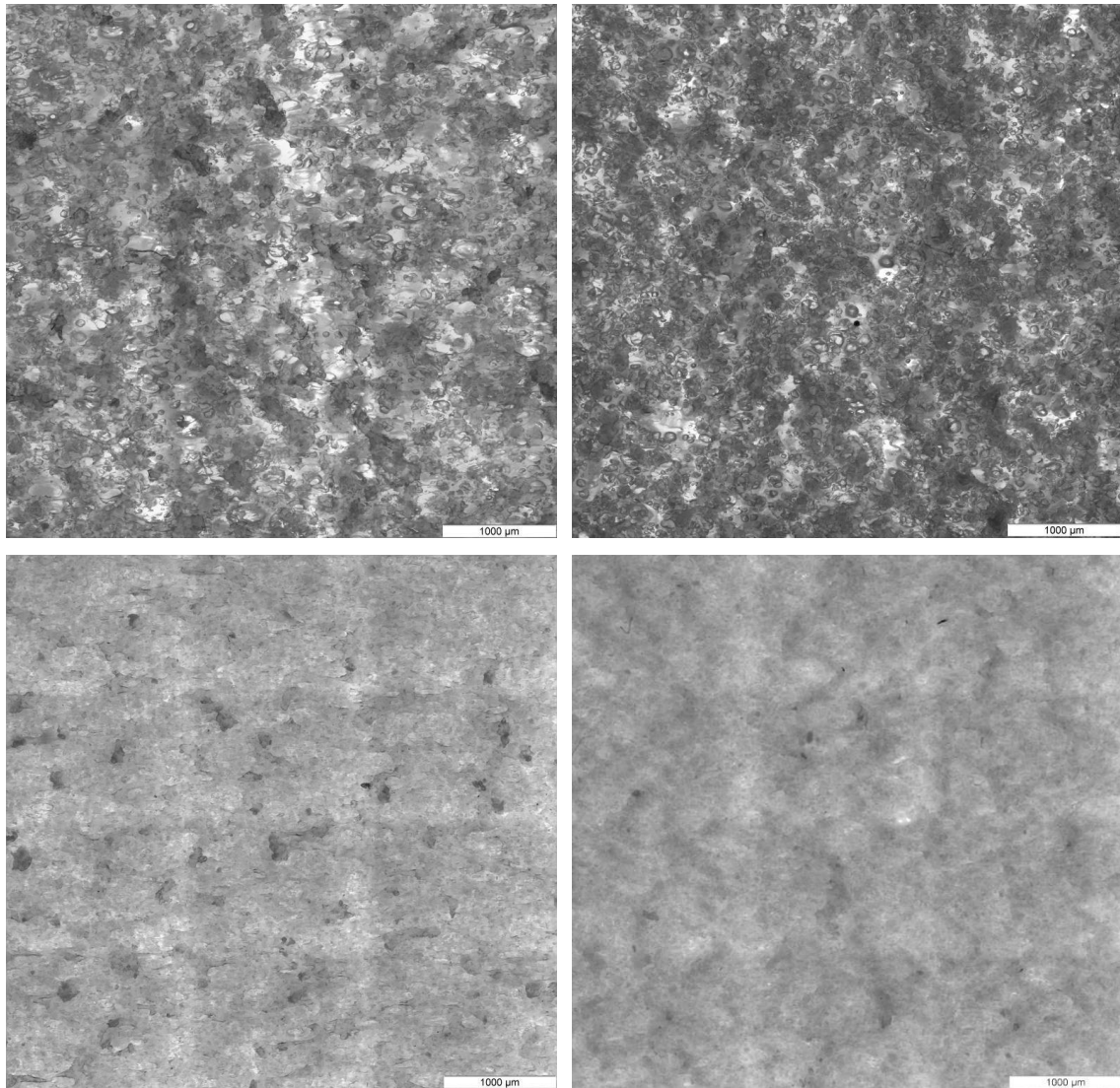


Abbildung 68: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit gemahlenem und mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) und Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen. Oben links: 15 Gew.-% Füllstoff und 2,5 Gew.-% Vermittler, oben rechts: 15 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Vermittler, unten links: 20 Gew.-% Füllstoff und 2,5 Gew.-% Vermittler und unten rechts: 20 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Vermittler.

Bei dem Band mit 20 Gew.-% *CaHfm* und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen ist in der Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des Kaltbruches (Abbildung 69 rechts) eine deutlich unebenere Bandoberfläche und mehr Zellen im Vergleich zu der Probe mit nur 2,5 Gew.-% Vermittler (Abbildung 69 Mitte). Bei beiden Bändern ist die Zellverteilung über die Banddicke gleichmäßiger als im Vergleich zu den Proben ohne Additive (Abbildung 69 links). Ohne Vermittler sind zwei große Zellen und einige wenige kleine Zellen erkennbar. Alle Zellen befinden sich am Rand der Probe.

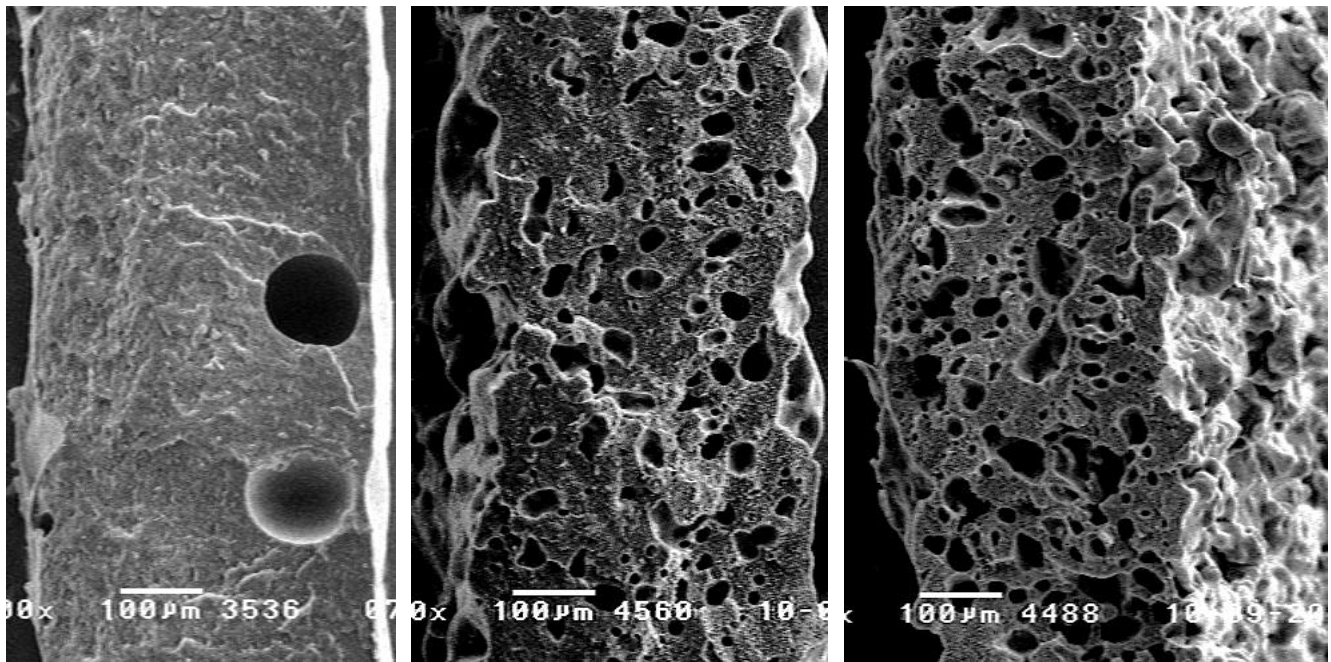


Abbildung 69: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme zweier Kaltbrüche der Proben mit 20 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit (*CaHfM*) ohne Vermittler (links), mit 2,5 Gew.-% (Mitte) bzw. 5 Gew.-% (rechts) Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen mit 100facher Vergrößerung.

Bei der Betrachtung der Zelllängenverteilung in Abbildung 70 fällt auf, dass ohne Vermittler mit steigendem Füllstoffgehalt die Anzahl an Zellen kleiner $50\text{ }\mu\text{m}$ zunimmt. Mit 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen wird bereits mit niedrigeren Füllstoffkonzentrationen ein größerer Anteil an kleineren Zellen erhalten. Mit 5 Gew.-% Vermittler steigt der Anteil an Zellen kleiner $10\text{ }\mu\text{m}$. Der deutliche Sprung in der Dichte zwischen 10 und 15 Gew.-% Füllstoffgehalt ist in den Zelllängenverteilungen nicht zu erkennen. Dies hängt auch damit zusammen, dass für eine Änderung der Dichte nicht nur die Zellgröße, sondern auch die Zellanzahl eine wichtige Rolle spielt.

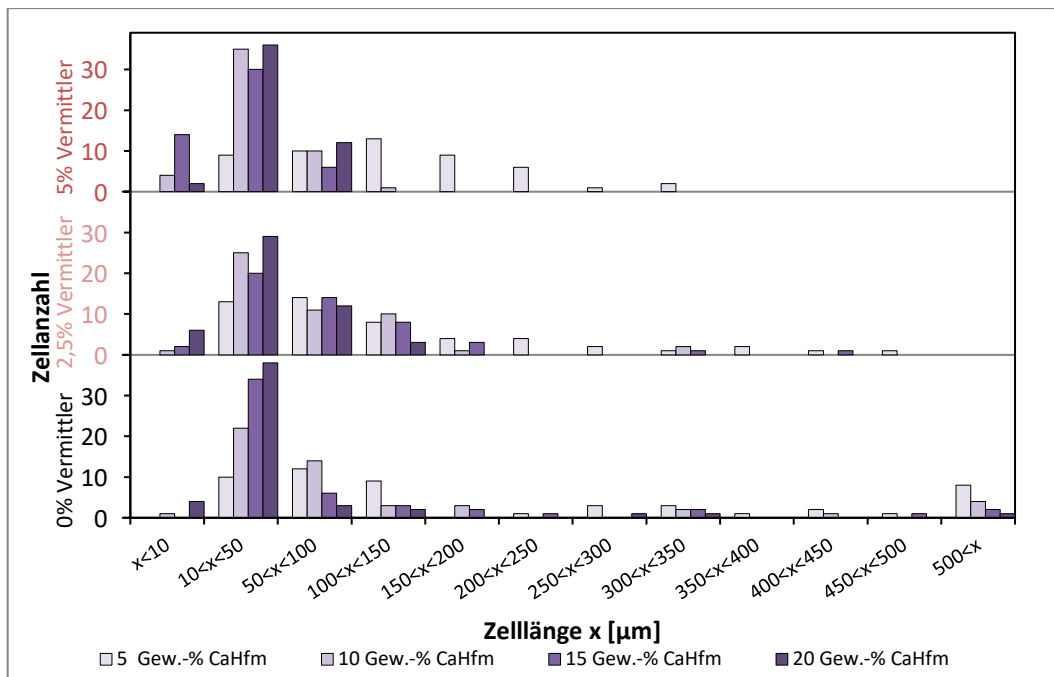


Abbildung 70: Zellenlängenverteilung von Bändern, welche zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalat (CaHfm) und kein Vermittler, 2,5 Gew.-% oder 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

Da die geringe Kompatibilität des Vermittlers mit dem Matrixmaterial bei der Verarbeitung von Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen teilweise zu Problemen geführt hat, werden im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen mit einem alternierenden Maleinsäureanhydridcopolymer mit 1-Octadecen und einem statistisches Copolymer mit Styrol betrachtet.

Die Dichten von Proben mit diesen Vermittlern und dem Füllstoff CaHfm (gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalat) werden in Abbildung 71 aufgetragen. Die beiden Proben ohne Füllstoff zeigen Dichten, welche nur geringfügig oberhalb der Dichte des reinen Polyethylen liegen. Diese beiden Proben enthalten 10 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen bzw. Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol. Die Dichte wird durch Zusatz einer der beiden Vermittler bereits bei 5 Gew.-% CaHfm im Vergleich zu der vermittlerfreien Probe deutlich verringert. Mit 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol bzw. 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen befindet sich das Minimum jeweils bei 10 Gew.-% CaHfm und bei 0,71 bzw. 0,70 g/cm³. Anschließend steigt die Dichte wieder an. Mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol sinkt die Dichte von 10 Gew.-% Füllstoff zu 15 Gew.-% nochmals geringfügig, so dass schließlich ein Minimum von 0,64 g/cm³ erhalten wird. Dies entspricht einer Verringerung der Dichte von 30 % im Vergleich zum reinen Polyethylen.

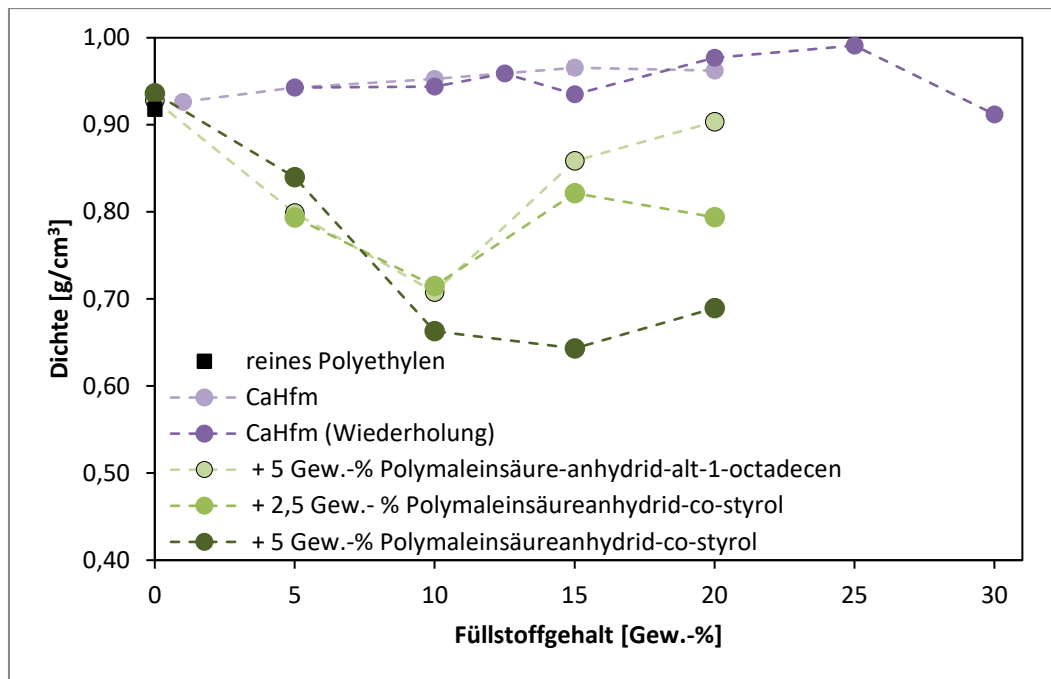


Abbildung 71: Dichte von Bändern mit *CaHfm* (gemahlen und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxycalcit) ohne Vermittler und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen bzw. mit 2,5 Gew.-% oder 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol.

Auch von diesen Proben wird die Zellgröße und Zellanzahl mittels Lichtmikroskopie untersucht. In Abbildung 72 werden die Aufnahmen der Proben mit einer Dichte von weniger als $0,75 \text{ g/cm}^3$ gezeigt. Auffällig ist der Vergleich der beiden oberen Bilder in Abbildung 72. Diese beiden Proben enthalten jeweils 10 Gew.-% *CaHfm*, aber unterschiedliche Arten und Konzentrationen an Vermittlern. Die Dichten der Proben ist fast identisch, die Zellgröße mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen ist deutlich kleiner als bei der Probe welche 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol enthält. Bei den beiden unteren Bildern in Abbildung 72 wird bei konstanter Vermittlerkonzentration (5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol) die Füllstoffkonzentration von 10 Gew.-% *CaHfm* auf 15 Gew.-% erhöht. Dies hat eine geringfügige Reduktion der Dichte zur Folge und eine sichtbare Verkleinerung der Zellgröße.

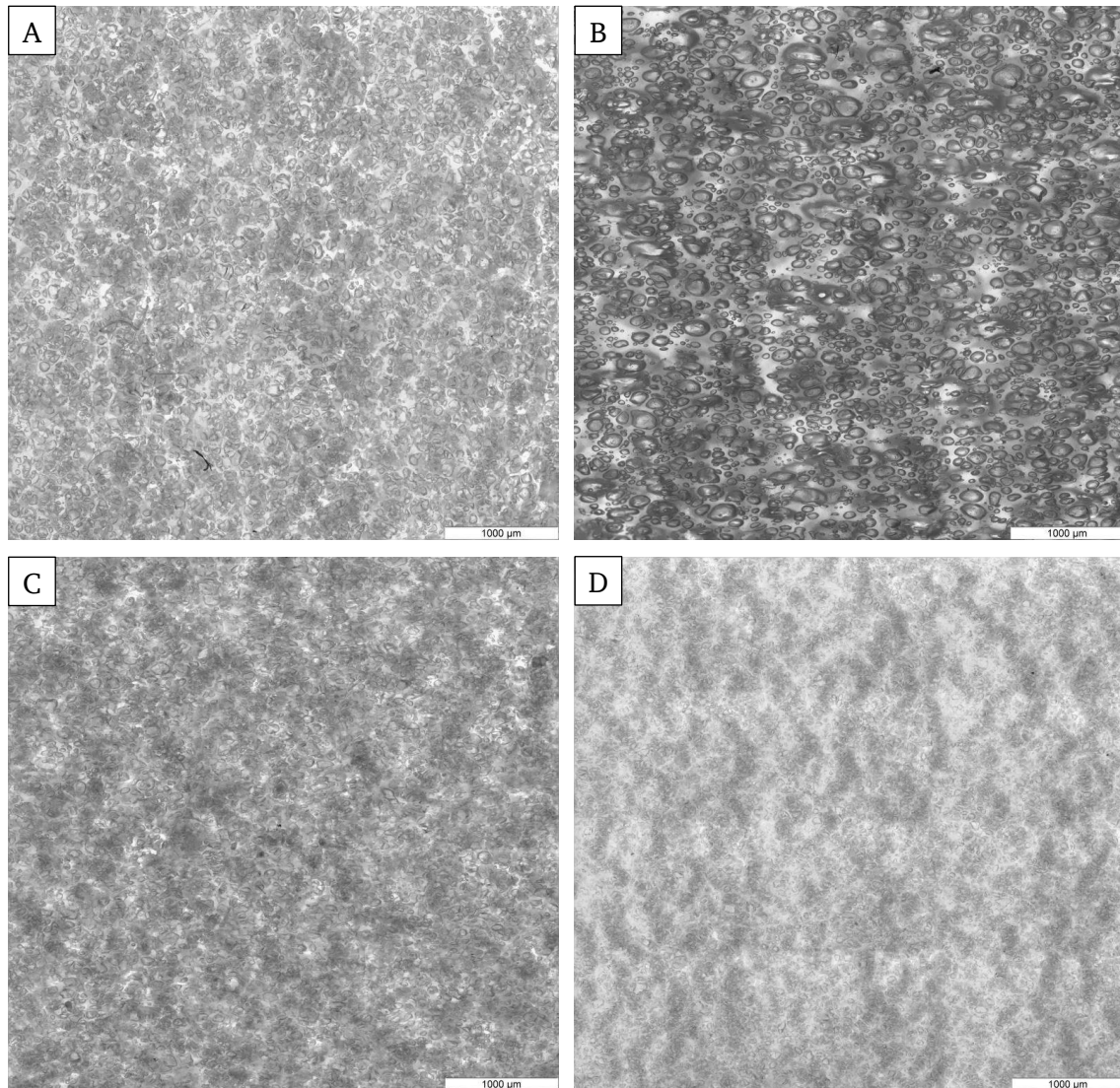


Abbildung 72: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit gemahlenem und mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydroxalatit (*CaHfm*) und maleinsäureanhydridhaltigen Vermittlern. A: 10 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen, B: 10 Gew.-% Füllstoff und 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol, unten links: 10 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol und unten rechts: 15 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol.

In Abbildung 73 wird die Zelllängenverteilung der Proben mit *CaHfm* und Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen im Vergleich zu Proben ohne Vermittler aufgetragen. Mit 10 Gew.-% *CaHfm* und 5 Gew.-% Vermittler wird ein Maximum bei den Zellen kleiner als 50 μm erhalten. Dies entspricht dem Minimum in der Dichtemessung. Im Vergleich zu den Proben ohne Vermittler fällt zudem die Zelllängenverteilung der Proben mit 20 Gew.-% Füllstoff auf. Bei dieser Probe sind zwar die meisten Zellen kleiner als 10 μm vorhanden, aber die geringste Anzahl an Zellen mit einer Länge zwischen 10 und 50 μm .

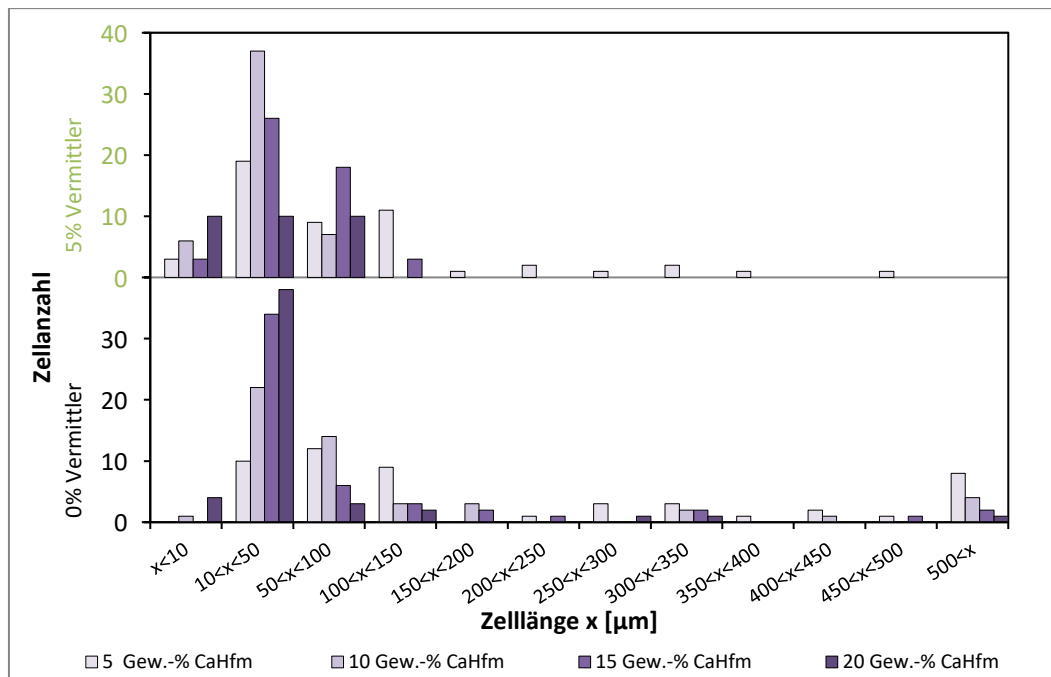


Abbildung 73: Zellenlängenverteilung von Bändern, welche zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalatit (*CaHfm*) und kein Vermittler oder 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*a/t*-1-octadecen enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

Die Zelllängenverteilung in Abbildung 74 zeigt diese Proben im Vergleich zu Proben ohne Vermittler. Mit 2,5 Gew.-% des Styrolcopolymer wird mit 10 Gew.-% des Füllstoffes ein Minimum in der Dichte erreicht. In der Zelllängenverteilung sind für diese Zusammensetzung mehr Zellen mit einer Länge von weniger als 50 µm vorhanden, als bei der Probe mit der gleichen Füllstoffkonzentration und ohne Vermittler. Auch für die Proben mit 2,5 Gew.-% Vermittler und 5 bzw. 15 Gew.-% Füllstoff sind weniger kleine Zellen als in der genannten Zusammensetzung vorhanden. Allerdings erhöht sich die Anzahl an kleinen Zellen mit 20 Gew.-% Füllstoff wieder. Mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol existiert ein Maxima bei den Zellen mit einer Länge von weniger als 10 µm bei 15 Gew.-% *CaHfm*. Bei den Zellen mit einer Länge zwischen 10 und 50 µm sind die Unterschiede zwischen den Proben mit 10, 15 und 20 Gew.-% Füllstoff gering. Im Gegensatz zu den Proben ohne Vermittler oder mit Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen ist bei diesen Proben kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Dichte und der Zelllängenverteilung erkennbar.

Von dem hergestellten Schaum mit der geringsten Dichte wird in Abbildung 75 die Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches gezeigt. Über die komplette Banddicke sind die Zellen gleichmäßig verteilt. Die Zellgröße ist in der Mitte des Bandes größer als an den Bandoberflächen. Manche der Zellen liegen separiert vor, viele sind mit anderen Zellen verbunden.

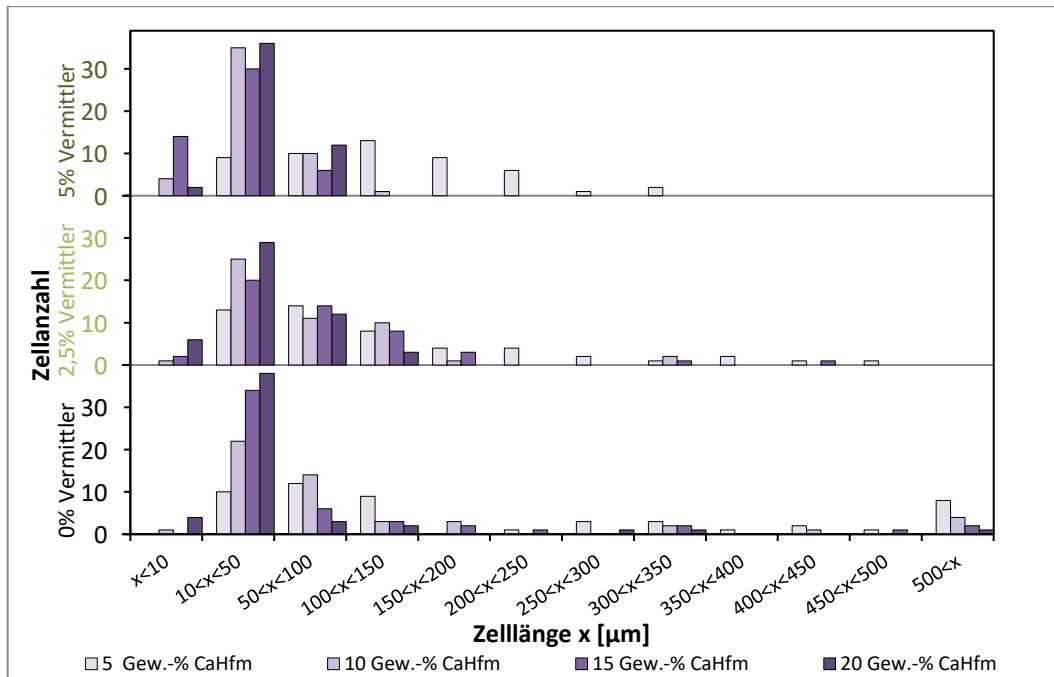


Abbildung 74: Zellenlängenverteilung von Bändern, welche zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalat (*CaHfm*) und kein Vermittler, 2,5 Gew.-% oder 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

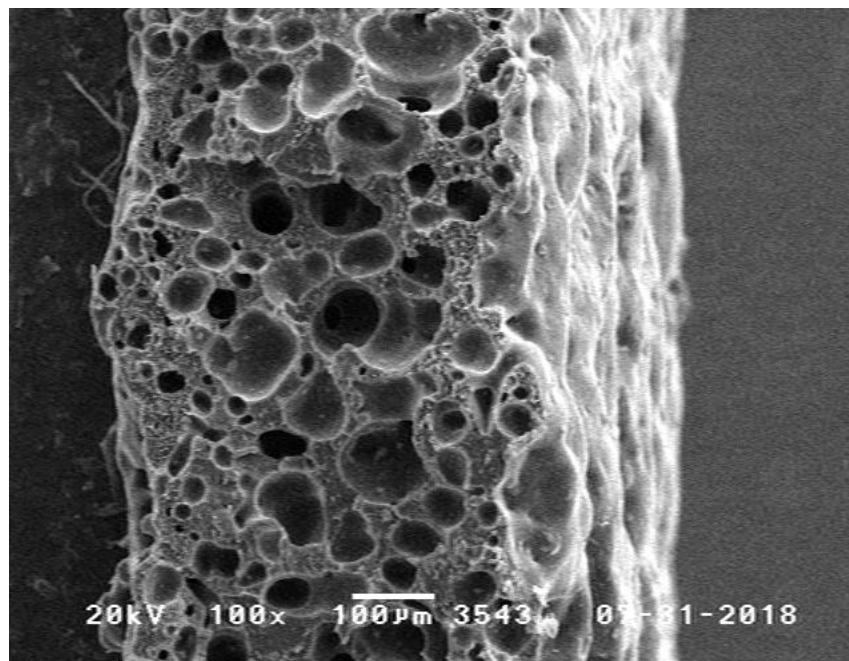


Abbildung 75: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Proben mit 15 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifiziertem Calciumhydroxalat (*CaHfm*) und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol mit 100facher Vergrößerung.

Mit der Verwendung von maleinsäureanhydridhaltigen Vermittlern kann die Dichte und die Zellgröße verringert und gleichzeitig die Zellanzahl erhöht werden. Im nächsten Schritt wird ein Acrylsäurecopolymer verwendet, um zu überprüfen, ob auch mit diesem die genannten Effekte erreicht

werden können. Das verwendete Polyacrylsäure-co-ethylen wird mit 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% zusammen mit *CaHfm* (gemahlenes und mit Stearinsäure oberflächenmodifiziertes Calciumhydroxalat) in Konzentrationen zwischen 5 und 25 Gew.-% in *LLDPE* eingearbeitet.

In Abbildung 76 werden die Dichtewerte der Bänder mit Polyacrylsäure-co-ethylen und *CaHfm* zusammen mit Dichte von Bändern nur mit Füllstoff aufgetragen. Die Dichten der Bänder ohne Füllstoff unterscheiden sich nicht merklich. Mit Füllstoff und Vermittler werden Dichten erhalten, die minimal geringer oder gleich sind zu den Dichten der Bänder ohne Vermittler. Schwach ausgeprägte Minima sind bei 5 Gew.-% Polyacrylsäure-co-ethylen und 10 bzw. 20 Gew.-% *CaHfm* vorhanden.

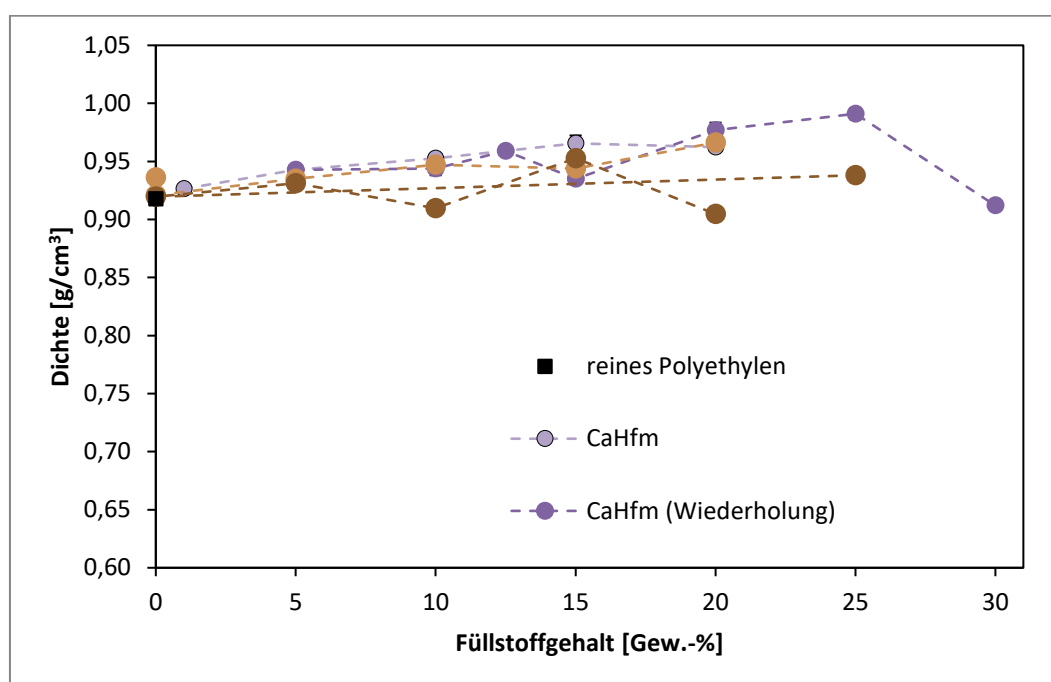


Abbildung 76: Dichte von Bändern mit *CaHfm* (gemahlen und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalat) ohne Vermittler, mit 2,5 Gew.-% oder 5 Gew.-% Polyacrylsäure-co-ethylen.

Beim Vergleich der Lichtmikroskopieaufnahmen fällt auf, dass nur mit 25 Gew.-% *CaHfm* und 2,5 Gew.-% Polyacrylsäure-co-ethylen ein Band ohne Zellen mit einer Länge von mehr als 100 μm erhalten wird. In allen anderen Proben liegen neben vielen kleinen Zellen immer noch einzelne größere Zellen vor. Die Form der Zellen ist überwiegend rundlich.

Dies ist auch in der Zelllängenverteilung (Abbildung 78) gut erkennbar. Während sich bei den Proben nur mit *CaHfm* die Anzahl an Zellen mit einer Länge von bis zu 100 μm bei steigenden Füllstoffgehalt ändert, ist die Anzahl der Zellen mit dieser Größe bei den Proben mit Polyacrylsäure-co-ethylen nahezu gleich. Auch bei der Anzahl der Zellen mit einer Länge von weniger als 10 μm ist kein Zusammenhang zwischen dem Füllstoffgehalt oder der Dichte erkennbar.

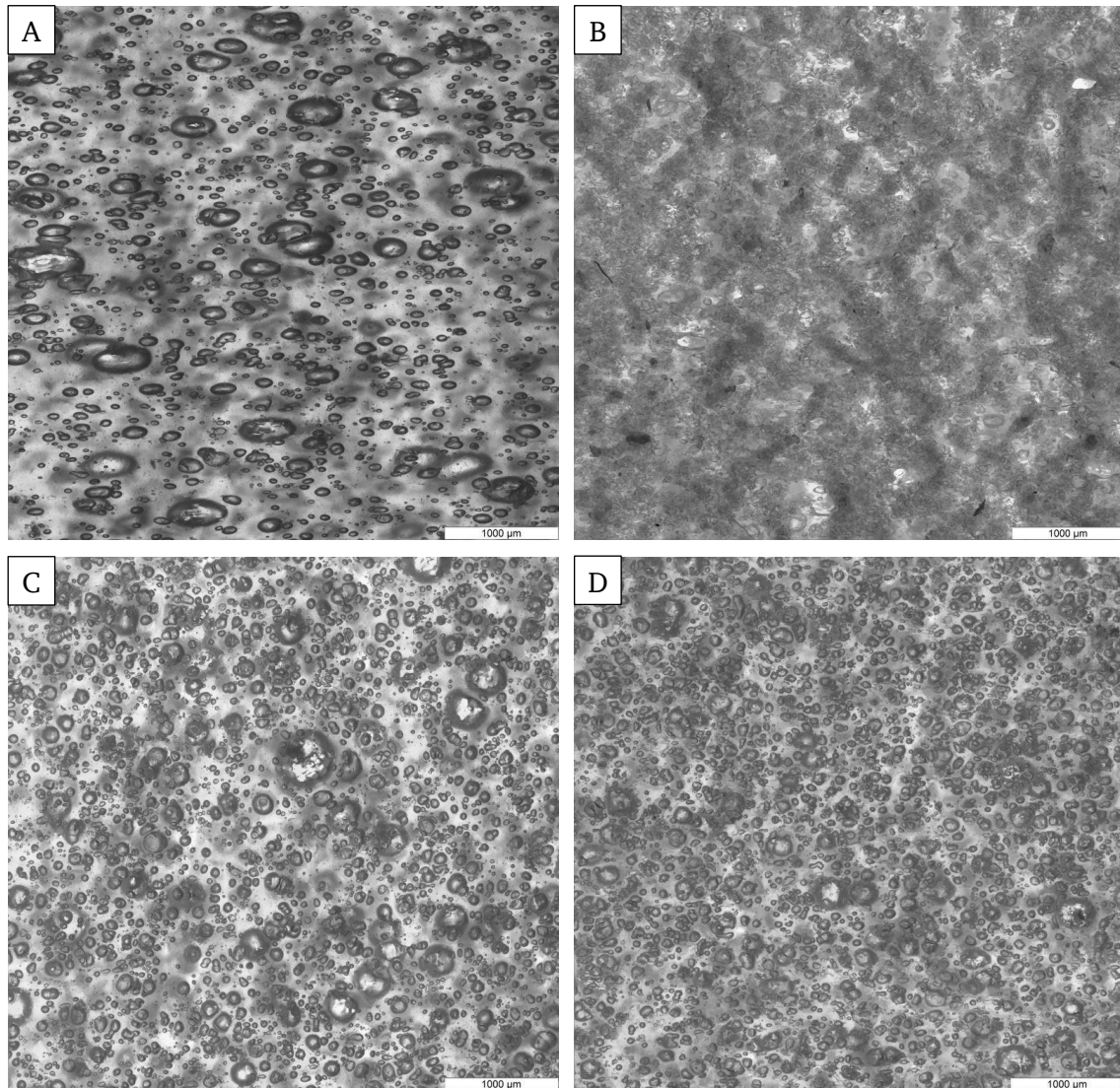


Abbildung 77: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit gemahlenem und mit Stearinsäure modifiziertem Calciumhydroxalat (*CaHfm*) und Polyacrylsäure-*co*-ethylen. A: 20 Gew.-% Füllstoff und 2,5 Gew.-% Vermittler, B: 25 Gew.-% Füllstoff und 2,5 Gew.-% Vermittler, C: 20 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Vermittler und D: 25 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Vermittler.

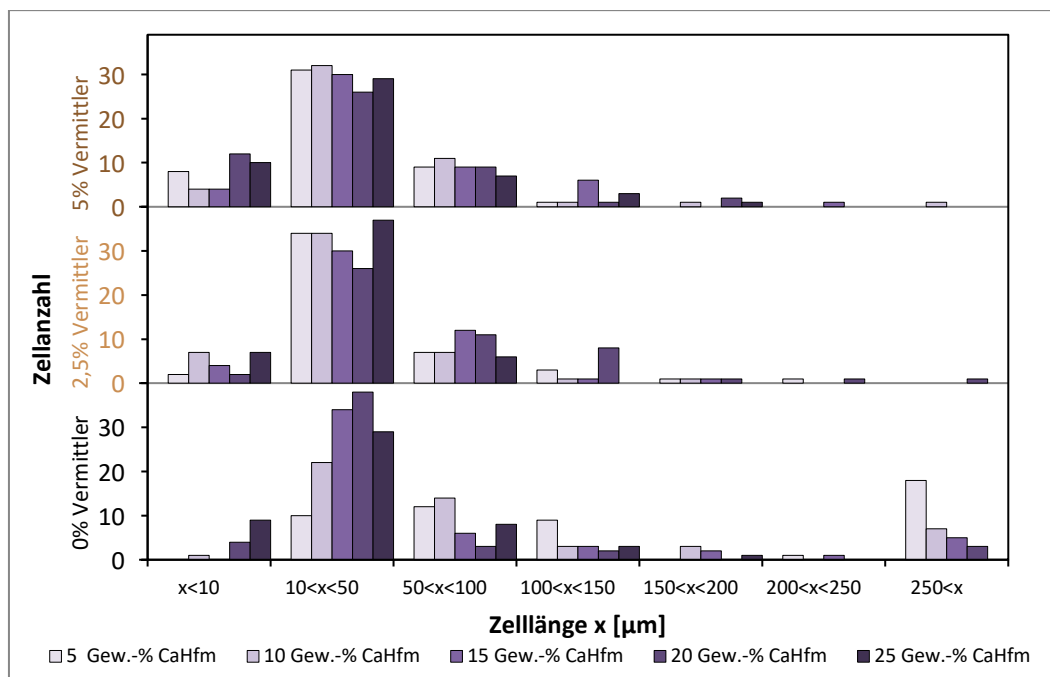


Abbildung 78: Zellenlängenverteilung von Bändern, welche zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% gemahlenes und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalat (*CaHfm*) und kein Vermittler, 2,5 Gew.-% oder 5 Gew.-% Polyacrylsäure-*a/t*-ethylen enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

Die geringste Dichte mit $0,64 \text{ g/cm}^3$ hat die Probe mit 15 Gew.-% *CaHfm* und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol. Daher wird auch der Füllstoff *CaHf*, welcher im Vergleich der Füllstoffe ohne Vermittler die geringste Dichte mit $0,87 \text{ g/cm}^3$ aufweist, zusammen mit diesen Vermittler extrudiert und die Bänder anschließend charakterisiert.

In Abbildung 79 werden die Dichten von Bändern mit Konzentrationsreihen von *CaHfm* und *CaHf* jeweils ohne Vermittler und mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol miteinander verglichen. Die Dichten der Bänder mit Vermittler sind deutlich geringer als die jeweiligen Dichten der Bänder nur mit Füllstoff. Die Dichte der Bänder mit *CaHf* und Vermittler liegen jeweils oberhalb der Bänder mit *CaHfm* und Vermittler. Der Unterschied ist bei den ersten drei Messwerten gering und steigt erst bei 20 Gew.-% Füllstoff. Die minimale Dichte die mit dem unmodifizierten Füllstoff und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*co*-styrol erhalten werden kann, liegt bei $0,67 \text{ g/cm}^3$. Dabei werden 15 Gew.-% Füllstoff eingesetzt.

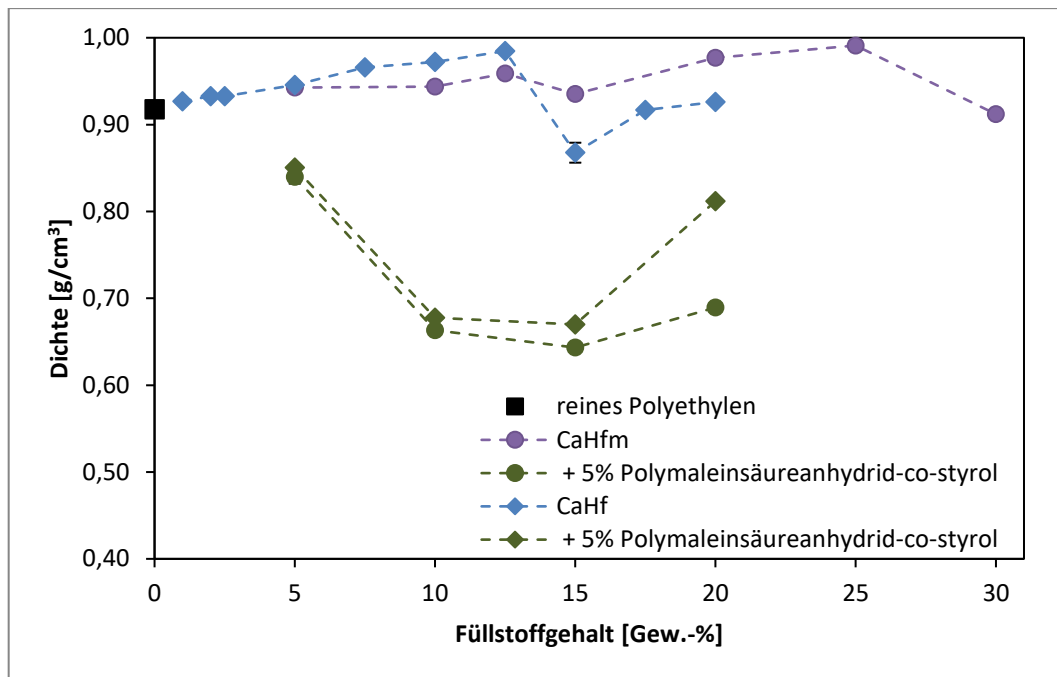


Abbildung 79: Dichte von Bändern mit *CaHfm* (gemahlen und mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydrotalcit) und *CaHf* (gemahlen und unmodifiziert), jeweils ohne Vermittler und mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol.

Auch von den Bändern mit *CaHf* und Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol werden Lichtmikroskopieaufnahmen angefertigt und die Zelllängenverteilung bestimmt. In Abbildung 80 wird die Mikroskopieaufnahme des Bandes mit 15 Gew.-% *CaHf* und 5 Gew.-% Vermittler mit der Aufnahme des Bandes mit der gleichen Menge an *CaHfm* und Vermittler verglichen. Beide Bänder zeigen keine größeren Zellen und viele kleine. Auch die Anzahl der Zellen ist ähnlich. In Abbildung 81 werden die Zelllängenverteilungen der Konzentrationsreihe der Bänder mit unmodifizierten und gemahlenen Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol mit Bändern der Konzentrationsreihe des gemahlenen und mit Stearinsäure modifizierten Calciumhydrotalcits (*CaHfm*) und 5 Gew.-% des gleichen Vermittlers, sowie Bändern der Konzentrationsreihe mit *CaHf* ohne Vermittler verglichen.

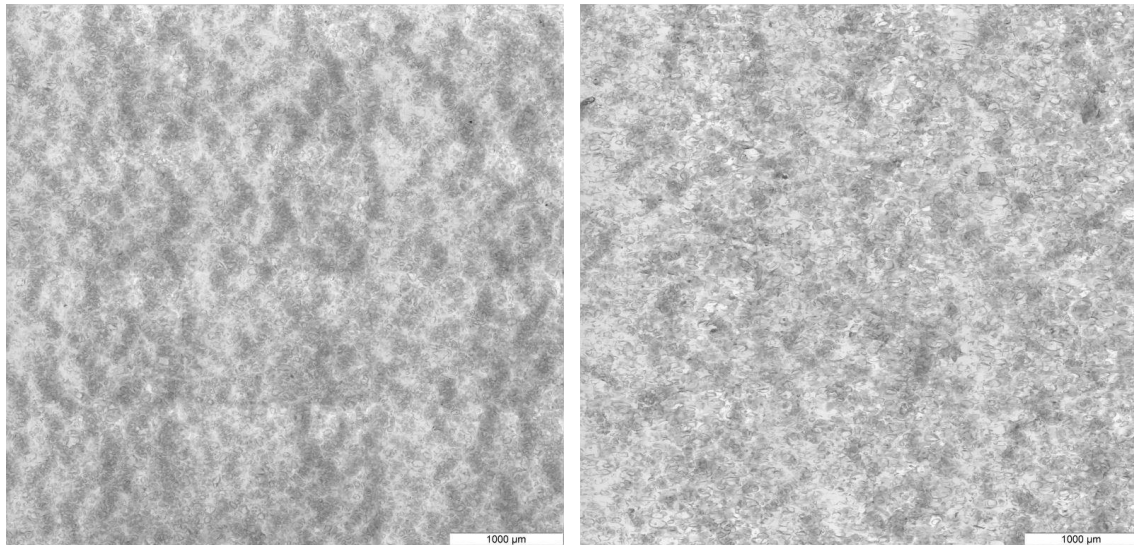


Abbildung 80: Lichtmikroskopieaufnahmen von Polyethylenbändern mit 15 Gew.-% gemahlenem Calciumhydroxalatit und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol, links mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalatit (*CaHfm*), rechts mit unmodifizierten Calciumhydroxalatit (*CaHf*).

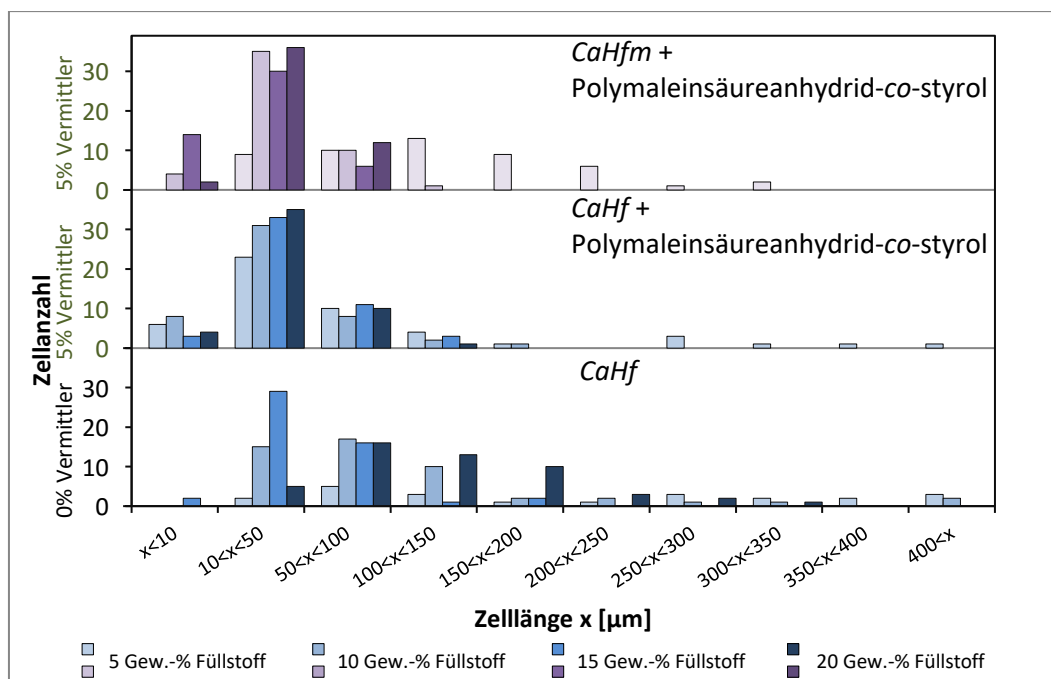


Abbildung 81: Zellenlängenverteilung von Bändern, welche zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% gemahlenes Calciumhydroxalatit enthalten, oben: mit Stearinsäure modifiziertes Calciumhydroxalatit (*CaHfm*) und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol, Mitte: unmodifiziertes Calciumhydroxalatit (*CaHf*) und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol und unten: unmodifiziertes Calciumhydroxalatit (*CaHf*) ohne Vermittler enthalten. Jeweils 50 repräsentative Zellen werden ausgewählt.

Beim Vergleich der beiden Konzentrationsreihen mit *CaHf* fällt auf, dass ab 10 Gew.-% Füllstoff in den Bändern mit Vermittler keine größeren Zellen (länger als 200 µm) mehr vorhanden sind, auch die Anzahl der Zellen mit einer Länge zwischen 100 und 200 µm verringert sich deutlich. Die Anzahl der Zellen mit einer Länge von weniger als 50 µm bzw. 10 µm hingegen ist bei allen Bändern mit Vermittler

im Vergleich zu den entsprechenden Bändern ohne Vermittler erhöht. Wobei mit steigendem Füllstoffgehalt die Anzahl dieser Zellen steigt. Mit 10 und 20 Gew.-% *CaHf* und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol werden ähnliche Anzahlen wie bei den Bändern mit *CaHfm* und 5 Gew.-% Vermittler erhalten. Das Maximum bei 15 Gew.-% *CaHfm* bei den Zellen mit einer Länge von weniger als 10 μm wird bei *CaHf* nicht beobachtet. Auch der Dichtenunterschied bei 20 Gew.-% Füllstoff und 5 Gew.-% Vermittler lässt sich mit der Zelllängenverteilung nicht erklären.

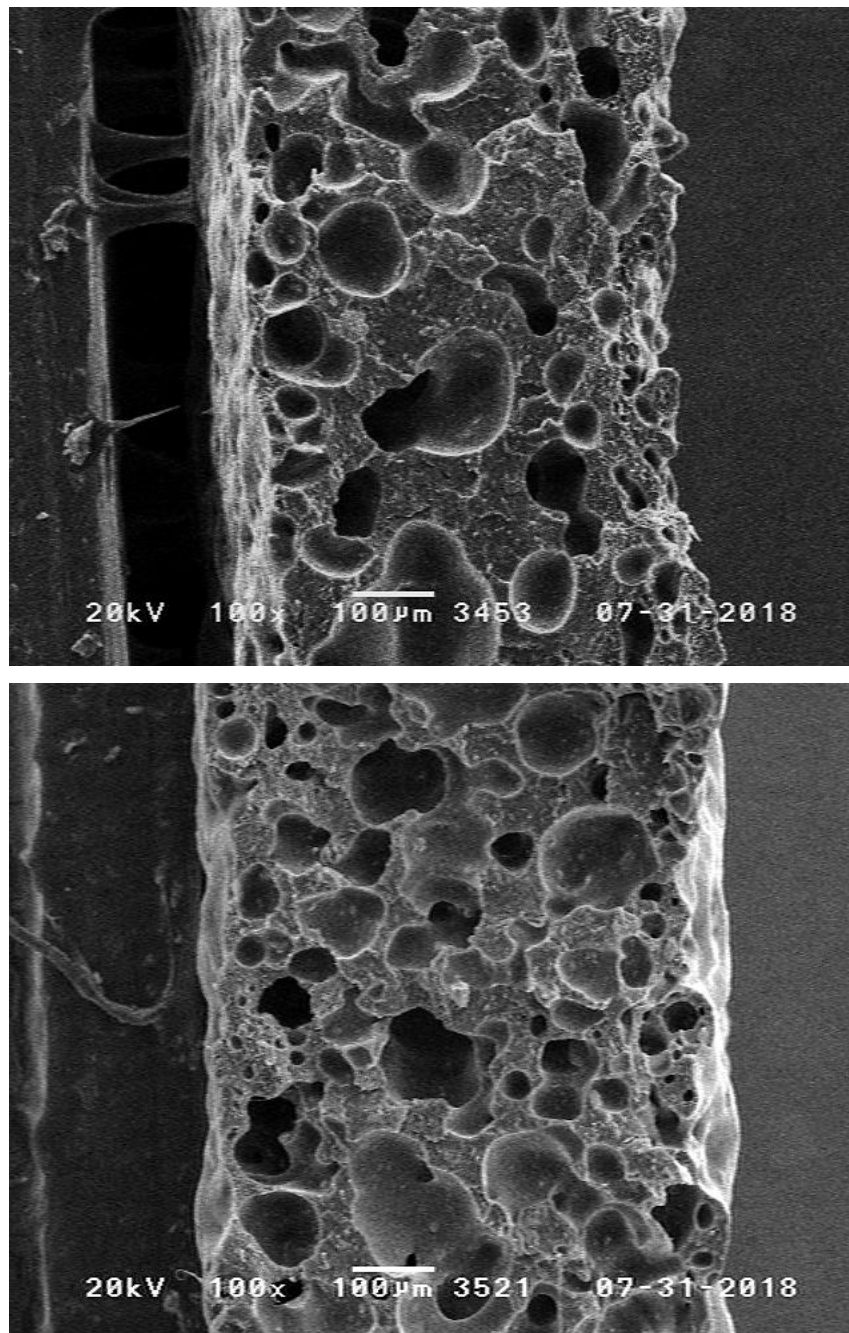


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zweier Kaltbrüche der Proben mit 15 Gew.-% gemahlenem und unmodifizierten Calciumhydrotalcit (*CaHf*) und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol (oben) und 15 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol (unten) jeweils mit 100facher Vergrößerung.

Neben den Zellgrößen und Dichten sind auch die mechanischen Eigenschaften eines Schaums von zentraler Bedeutung. Daher werden von den Bändern mit 15 Gew.-% *CaHfm* (gemahlenes und mit oberflächenmodifiziertes Calciumhydroxalat) und den verschiedenen untersuchten statistischen und alternierenden Copolymeren als Vermittler im Weiteren die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung diskutiert und in Zusammenhang mit den Dichten gestellt.

4.3.2.2. Zugdehnungsverhalten

Zunächst wird der Einfluss der Vermittler ohne Füllstoff und damit ohne Zellen auf die mechanischen Eigenschaften betrachtet (Abbildung 83). Auf einen Vergleich zur Dichte konnte in diesem Fall verzichtet werden, da sich diese, wie bereits gezeigt, nur geringfügig von der Dichte des reinen Polyethylenbandes unterscheidet. Die Zugfestigkeit der Bänder mit Vermittler unterscheidet sich nur wenig von der des reinen Polyethylenbandes. Die minimale Zugfestigkeit, die erhalten wird, liegt bei 9,5 MPa und wird mit 10 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen erreicht. Die maximale Zugfestigkeit wird mit 2,5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen erhalten. Sie liegt bei 12,1 MPa. Die Bruchdehnung bei dieser Probe wiederum ist die höchste, welche erhalten wird und liegt bei 800 %. Am geringsten ist die Bruchdehnung bei dem Band, welches 5 Gew.-% Polyacrylsäure-*co*-ethylen enthält.

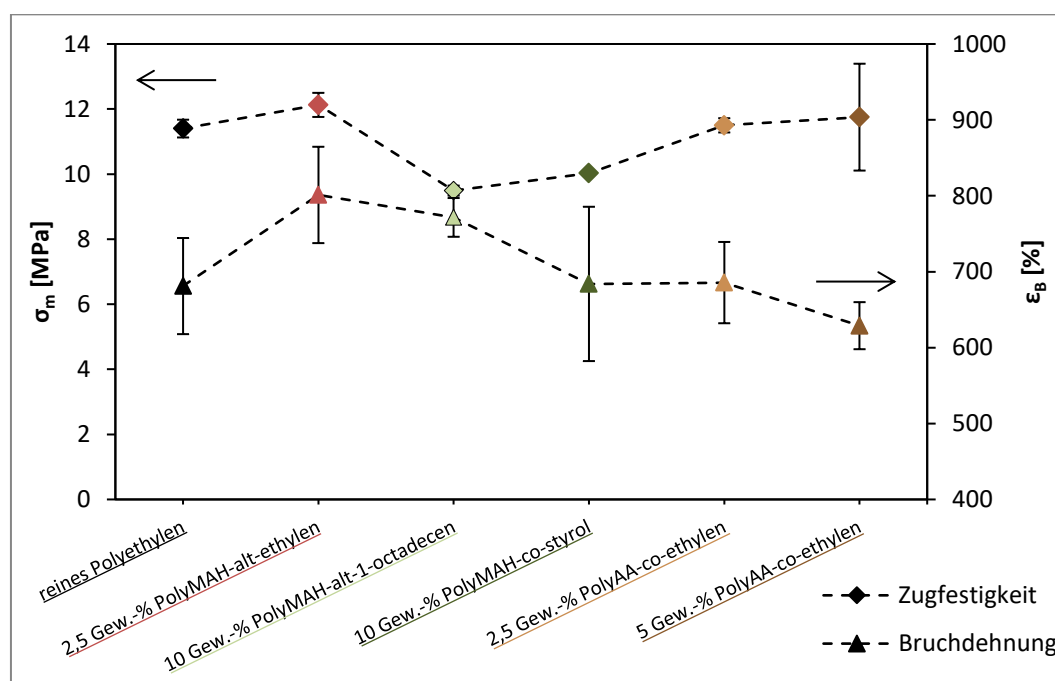


Abbildung 83: Mittelwerte der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung der Bänder ohne Füllstoffe mit verschiedenen Vermittlern, wobei MAH für Maleinsäureanhydrid und AA für Acrylsäure steht.

In Abbildung 84 werden die Werte der Zugfestigkeit und der Dichte von Bändern mit 15 Gew.-% *CaHfm* und verschiedenen Vermittlern mit den Werten eines Bandes nur mit 15 Gew.-% des Füllstoffes und

einem reinen Polyethylenband verglichen. Durch die Zugabe des Füllstoffes sinkt die Zugfestigkeit im Vergleich zu reinen Polyethylen. Durch die Zugabe der Additive verringert sich sowohl die Dichte der Proben als auch ihre Zugfestigkeit. Eine Ausnahme hiervon stellen die Proben mit Polyacrylsäure-co-ethylen dar, bei denen die Dichten etwas höher sind als bei reinem Polyethylen und die Zugfestigkeit je nach Vermittlerkonzentration geringfügig oberhalb bzw. unterhalb des Wertes von der Probe mit 15 Gew.-% *CaHfm* ohne Vermittler liegt. Die Dichten folgen für die Proben mit 15 Gew.-% *CaHfm* und den Vermittlern Polymaleinsäureanhydrid-alt-ethylen, Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol oder Polyacrylsäure-co-ethylen den Trends, die bei der Zugfestigkeit beobachtet werden. Die beobachteten Veränderungen sind größer als bei der Betrachtung der Zugfestigkeiten der Proben nur mit Vermittlern erwartet werden kann. Die Zugfestigkeit wird daher, wie erwartet, auch von der durch die Zellen veränderten Struktur der Materialien beeinflusst.

Die in Abbildung 85 gezeigten Werte der Bruchdehnungen der Bänder sind im Vergleich zu denen des Polymerbands ohne Füllstoff und Vermittler deutlich verringert. Schon das Band nur mit 15 Gew.-% *CaHfm* zeigt eine beinahe halbierte Bruchdehnung im Vergleich zum reinen Polyethylenband. Die Bänder mit Füllstoff und Vermittler reißen teilweise schon bei weniger als 100 % Dehnung (2,5 und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-alt-ethylen sowie 5 Gew.-% Polyacrylsäure-co-ethylen). Ein Zusammenhang zwischen Dichte und Bruchdehnung ist nicht ersichtlich (Abbildung 85).

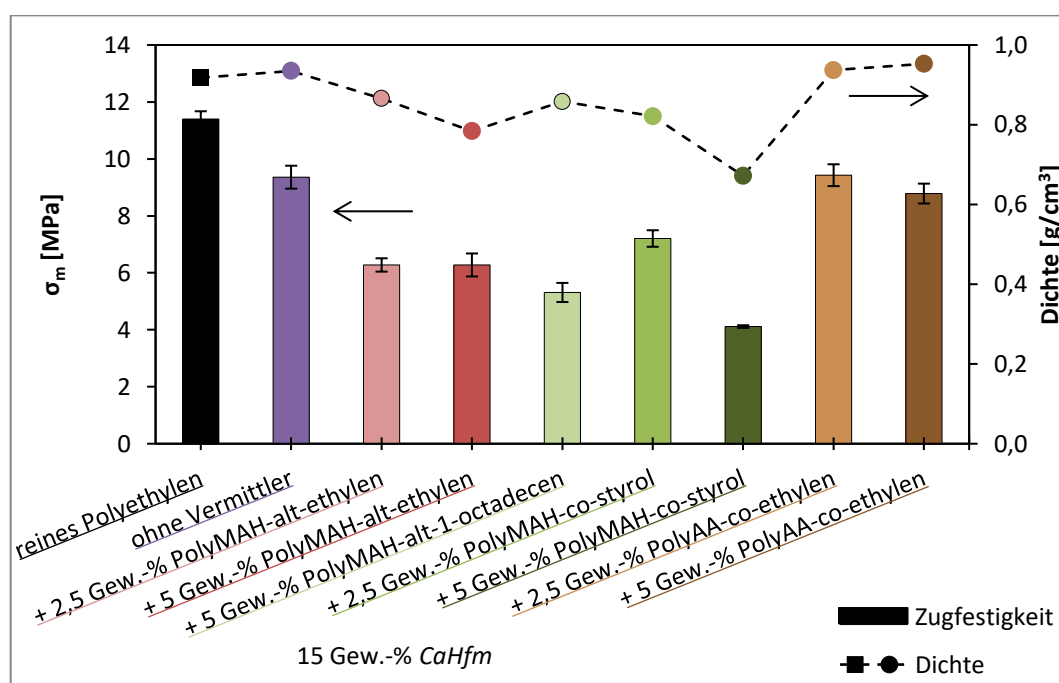


Abbildung 84: Mittelwerte der Zugfestigkeit verschiedener Bänder mit 15 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifiziertem Calciumhydroxalatit (*CaHfm*) und verschiedenen Vermittlern im Vergleich zu einem Band nur mit 15 Gew.-% *CaHfm* und einem reinen Polyethylenband, wobei MAH für Maleinsäureanhydrid und AA für Acrylsäure steht. Die Werte der Dichten dieser Bänder sind mit aufgetragen.

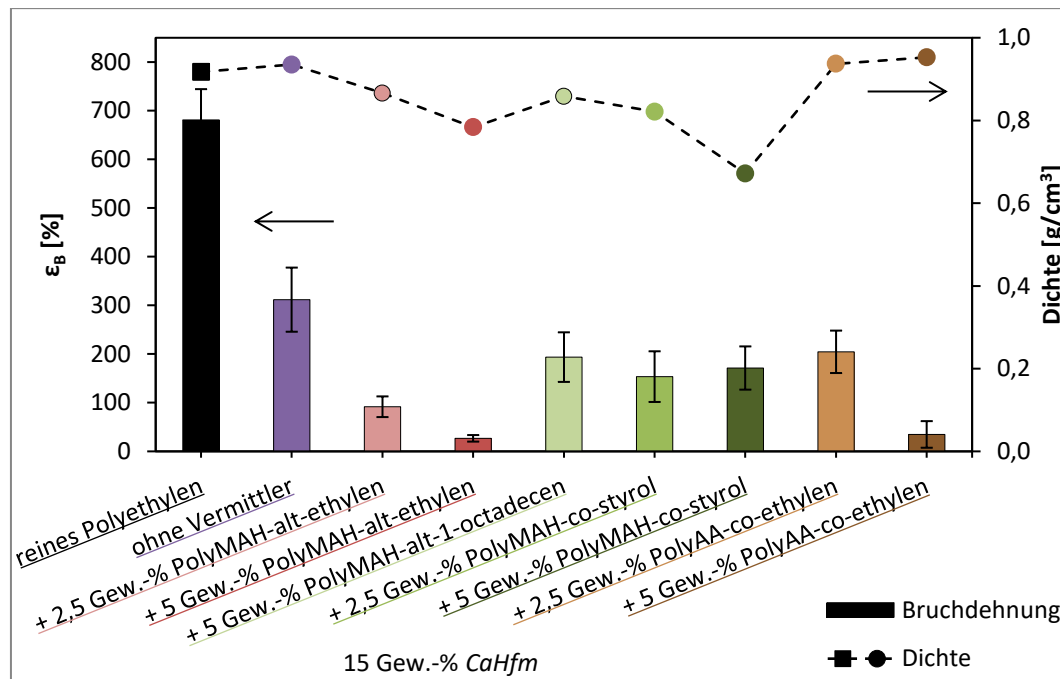


Abbildung 85: Mittelwerte der Bruchdehnung verschiedener Bänder mit 15 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) und verschiedenen Vermittlern im Vergleich zu einem Band nur mit 15 Gew.-% *CaHfm* und einem reinen Polyethylenband, wobei MAH für Maleinsäureanhydrid und AA für Acrylsäure steht. Die Werte der Dichten dieser Bänder sind mit aufgetragen.

Mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol und *CaHfm* werden in dieser Arbeit die niedrigsten Dichten erhalten. Daher werden mit dieser Vermittlerkonzentration sowohl die Konzentrationsreihen mit *CaHfm* als auch mit *CaHf* auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. In Abbildung 86 sind jeweils für *CaHf* als auch für *CaHfm* ohne und mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol die Dichten und die Zugfestigkeiten aufgetragen. Sowohl ohne als auch mit Vermittler zeigen die Dichte und die Zugfestigkeit ähnliche Kurvenverläufe. Einziger Ausreißer ist die Probe mit 20 Gew.-% *CaHf* und 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol. Bei dieser Probe steigt die Dichte im Vergleich sowohl zu 15 Gew.-% des gleichen Füllstoffes als auch im Vergleich zur Probe mit demselben Verhältnis an *CaHfm* und Vermittler an. Die Zugfestigkeit erhöht sich in diesem Fall nicht.

In Abbildung 87 werden die Werte der Dichte und die der Bruchdehnung dieser beiden Konzentrationsreihen zusammen aufgetragen. Die Bruchdehnungen der Bänder mit Vermittler liegen hierbei zwischen 160 und 270 % Dehnung. Einen Zusammenhang zwischen Dichte und Bruchdehnung ist, wie in Abbildung 85, nicht erkennbar. Eine Verringerung der Bruchdehnung mit zunehmender Füllstoffkonzentration, wie bei den Proben ohne Vermittler wird nicht oder nur in abgeschwächter Form beobachtet. Während sich die Bruchdehnung mit zunehmendem *CaHfm* Anteil ohne Vermittler von 530 % bei 5 Gew.-% auf 300 % Dehnung bei 30 Gew.-% Füllstoff verringert, ändert sich die Bruchdehnung bei den Proben mit Vermittler nur um 100 % Dehnung. Bei den Proben mit *CaHf* ist der

Effekt noch schwächer. Ohne Vermittler verringert sich hier die Bruchdehnung ebenfalls um ca. 200 % mit Vermittler nur um 30 % Dehnung, was sich im Bereich der Standardabweichung befindet.

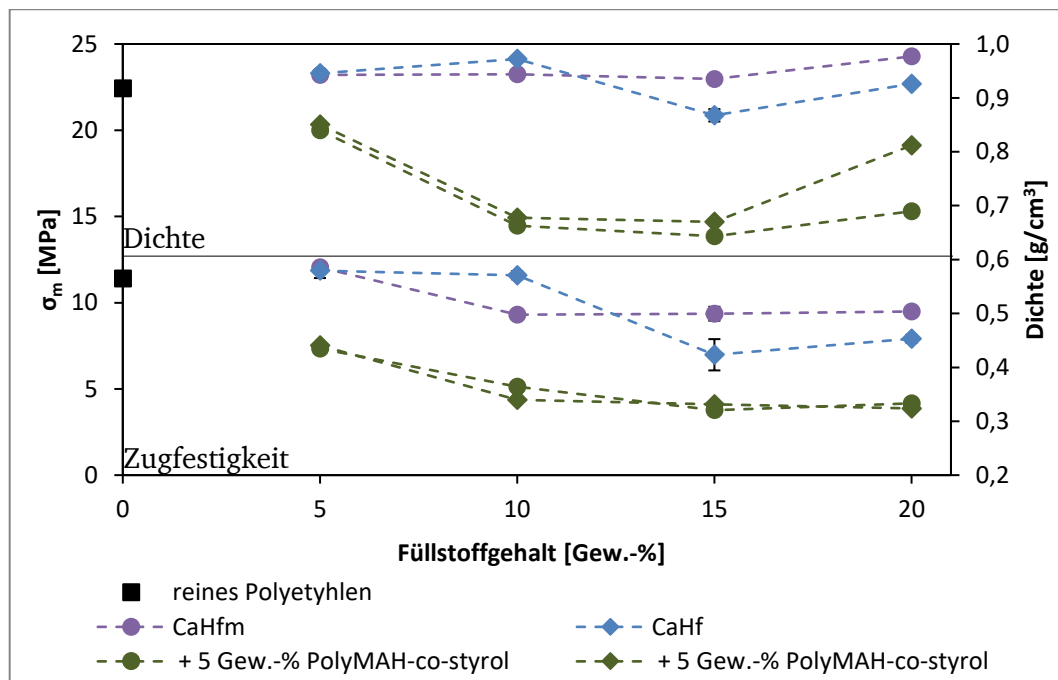


Abbildung 86: Mittelwerte der Zugfestigkeit (unten) und der Dichte (oben) von Bändern mit verschiedenen Konzentrationsreihen. Aufgetragen sind die Werte von Bändern mit gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydroxalzit (*CaHfm*) und von Bändern mit gemahlenem und unmodifizierten Calciumhydroxalzit (*CaHf*), jeweils ohne und mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol.

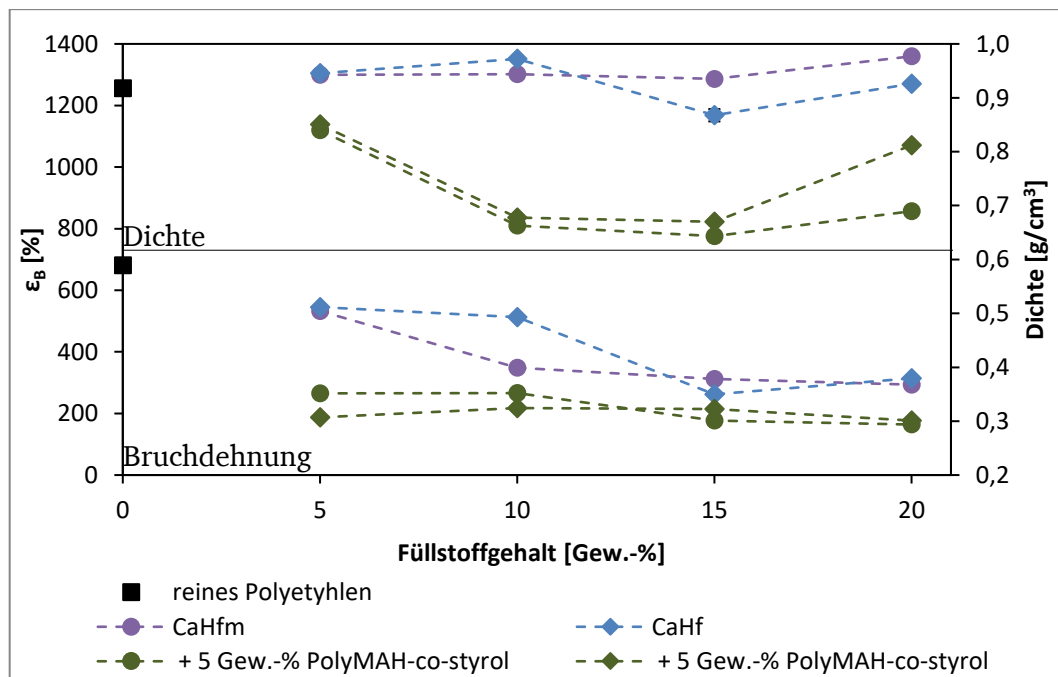


Abbildung 87: Mittelwerte der Bruchdehnung(unten) und der Dichte (oben) von Bändern mit verschiedenen Konzentrationsreihen. Aufgetragen sind die Werte von Bändern mit gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydroxalzit (*CaHfm*) und von Bändern mit gemahlenem und unmodifizierten Calciumhydroxalzit (*CaHf*), jeweils ohne und mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol.

4.3.3. Untersuchung der Additivwirkweise

Die Verringerung der Dichte durch die Zugabe der maleinsäureanhydridhaltigen Vermittler kann durch verschiedene Effekte erfolgen. Möglich sind eine bessere Verteilung der Feststoffpartikel im Polymer, eine bessere Stabilisierung der Gaszellen im flüssigen Polymer oder auch eine Erhöhung der Wasserabgabe (siehe dazu Kapitel 2.4 Weitere Zusätze). Die genannten Möglichkeiten werden im Folgenden mittels experimenteller Daten beispielhaft für das Treibmittelsystem *CaHfm* (gemahlenes und mit Stearinsäure oberflächenmodifiziertes Calciumhydroxalat) und Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol überprüft und gegebenenfalls ausgeschlossen. Diese beiden Substanzen werden ausgewählt, da mit diesem Treibmittelsystem in dieser Arbeit die Probe mit der geringsten Dichte erhalten wird.

Eine geringe Erhöhung der abgegebenen Wassermenge erfolgt durch das an den Vermittler gebundene Wasser, welches von den Maleinsäureanhydridgruppen aufgenommen wurde. Dies sind bei Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol bis zur Extrusionstemperatur von 210°C weniger als 3 Gew.-% und damit zu wenig um die große Veränderung in der Dichte und der Zellmorphologie zu erklären. Durch additive Effekte des Vermittlers und des Calciumhydroxalats könnte sich die Wassermenge im größeren Ausmaß erhöhen. Um dies zu überprüfen wird eine Mischung aus *CaHfm* und Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol auf ihren Massenverlust mittels TGA untersucht.

Dafür werden vier Proben untersucht: Zunächst nur der Füllstoff und der Vermittler jeweils alleine und dann zweimal eine Mischung aus *CaHfm* und Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol im Verhältnis eins zu eins. Die Messungen erfolgen im Stickstoffstrom in einer TGA/DSC. Dabei werden die Proben zunächst 5 min bei 30 °C gehalten, dann mit 10 K/min auf 220 °C erhitzt (maximale eingestellte Temperatur im Extruder beträgt 210 °C) und anschließend 20 min auf dieser Temperatur gehalten, um Signale beobachten zu können, welche auf eine mögliche Reaktion hindeuten können.

Eine Reaktion im isothermen Bereich wird weder bei den hier diskutierten Substanzen noch bei einer der anderen verwendeten Substanzen beobachtet. Im isothermen Bereich wird ausschließlich ein geringerer weiterer Masseverlust beobachtet, welcher asymptotisch ausklingt.

Die Massenverlustkurven der Einzelsubstanzen werden in Abbildung 88 zusammen mit der gemessenen und der berechneten Mischungskurve aufgetragen. Bei der berechneten Mischungskurve handelt es sich um eine Kurve, bei der additiv die Massenverluste der beiden Einzelsubstanzen für jeden Messpunkt abhängig vom Massenverhältnis der Substanzen zusammengerechnet werden. Der Vergleich der Mischungskurven untereinander, zeigt bei der berechneten Kurve ab 100 °C einen minimal geringeren Massenverlust als bei der gemessenen Kurve. Der Unterschied beträgt maximal 0,7 Gew.-%, dies entspricht ca. 0,08 mg, bei gleicher Temperatur und ist somit vernachlässigbar gering. Die

Wiederholungsmessung weicht um maximal 0,2 Gew.-% von der ersten Messung ab. Eine Vergrößerung des Massenverlusts durch die Zugabe von Vermittlern wird somit nicht beobachtet.

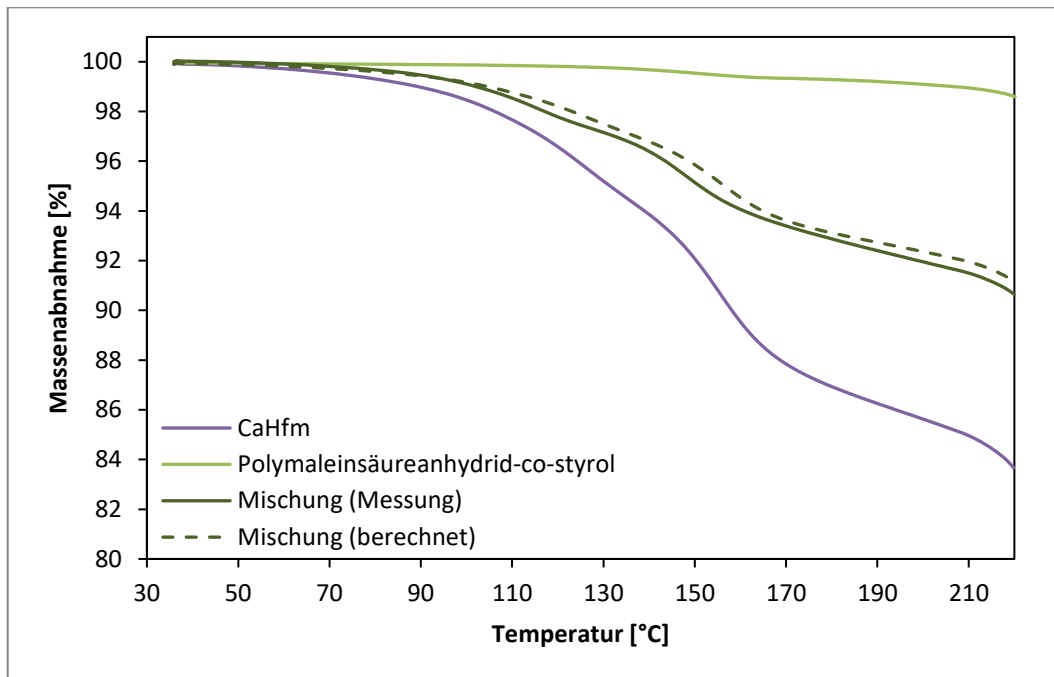


Abbildung 88: Thermogravimetrische Analyse von *CaHfm* (gemahlene und oberflächenmodifizierte Calciumhydroxide), Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol, der gemessenen, sowie der berechneten Mischung aus Füllstoff und Vermittler.

Zusätzlich wird noch eine Messung durchgeführt, bei der die Probe neben der Mischung aus Füllstoff und Vermittler auch Polyethylen enthält. In Abbildung 89 wird die Messkurve einer Mischung aus *CaHfm*, Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol und dem verwendeten Polyethylen im Verhältnis 1:1:2 im Vergleich zu der berechneten Mischungskurve und den jeweiligen Messkurven der Einzelsubstanzen gezeigt. Der hohe Anteil an Füllstoff und Vermittler ist nötig um den Fehler durch die Waage zu minimieren.

Die Kurve des Polyethylens zeigt, wie erwartet, in diesem Temperaturbereich keinen Massenverlust. Die Mischkurve wird unter Berücksichtigung der Gewichtsanteile wie bei der Mischung aus Füllstoff und Vermittler berechnet. Die berechnete Mischungskurve weicht von der gemessenen Kurve nur minimal ab (Maximal um 0,5 Gew.-%). Bezüglich des Massenverlustes beeinflussen sich die verwendeten Substanzen somit nicht gegenseitig.

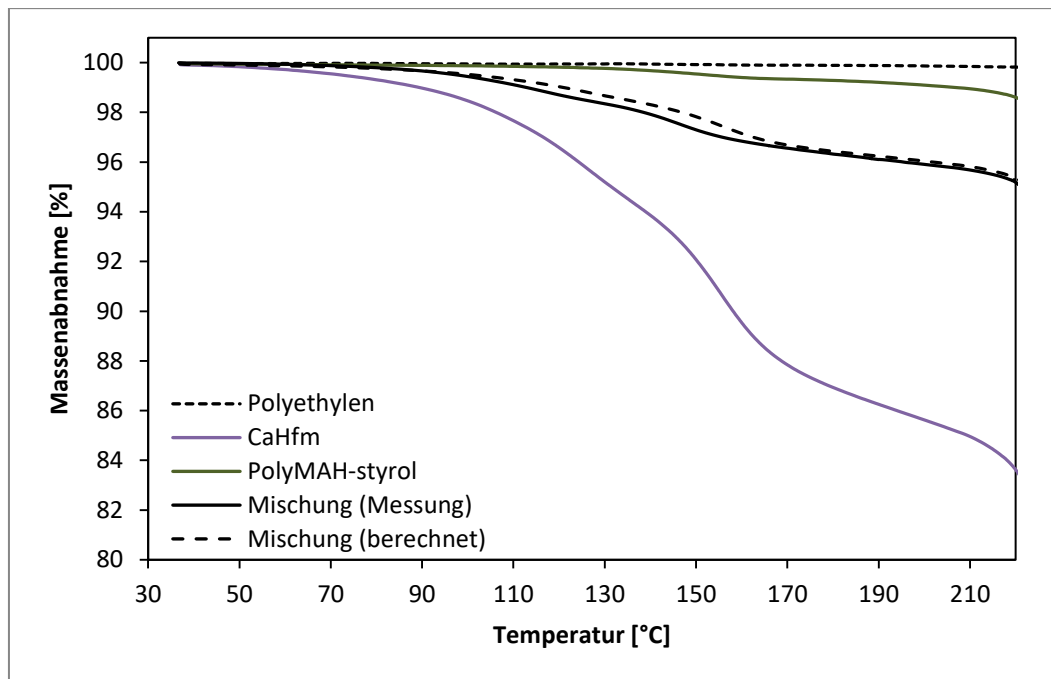


Abbildung 89: Thermogravimetrische Analyse von *CaHfm* (gemahlenes und oberflächenmodifiziertes Calciumhydroxalat), Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol, des verwendeten Polyethylens der gemessenen, sowie der berechneten Mischung aus Füllstoff, Vermittler und Polyethylen im Verhältnis 1:1:2.

Die Verteilung der Füllstoffpartikel lässt sich anhand von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Kaltbrüche bewerten. Dazu werden in Abbildung 91 zwei Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Kaltbrüchen von Proben mit *CaHfm* mit 2000facher Vergrößerung gezeigt. Beide Proben enthalten 20 Gew.-% des Füllstoffes, um zu zeigen, dass auch bei solch hohen Füllstoffkonzentrationen keine Agglomerate auftreten. Das obere Bild zeigt eine Probe ohne Vermittler. Die plättchenförmigen Füllstoffpartikel sind gut als einzelne Partikel erkennbar. Größtenteils ist eine der schmalen Kanten zur Extrusionsrichtung (senkrecht zur Bruchkante) ausgerichtet. Das untere Bild zeigt eine Probe in der neben dem Füllstoff 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol enthalten ist. Die Partikel in dieser Probe sind, vor allem in der Nähe der Zellwände, nicht mehr alle in Extrusionsrichtung ausgerichtet. Aber auch bei dieser Probe sind keine Agglomerate erkennbar und die Füllstoffpartikel sind sowohl entlang der Bruchkante als auch entlang der Zellwände gleichmäßig verteilt. In Abbildung 92 werden beide Proben mit 50facher Vergrößerung dargestellt. Die Dicke der Proben ist vergleichbar, die Zahl und Größe der Zellen hingegen nicht. Während die Zellen bei der Probe mit Vermittler (rechts) gleichmäßig über die komplette Bandbreite verteilt sind, befinden sich bei der Probe ohne Vermittler die Zellen hauptsächlich an den Rändern der Probe. Die Aufnahme des Bandes ohne Vermittler zeigt einige wenige rundliche Zellen, welche im Durchschnitt deutlich größer sind als die in dem Band ohne Vermittler.

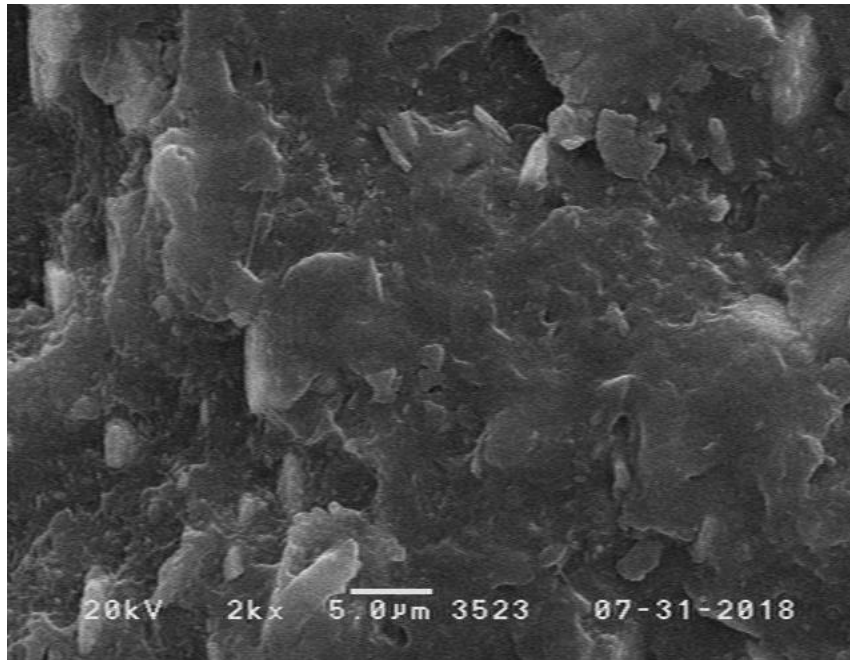


Abbildung 90: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Proben mit 20 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) ohne Vermittler bei 2000facher Vergrößerung.

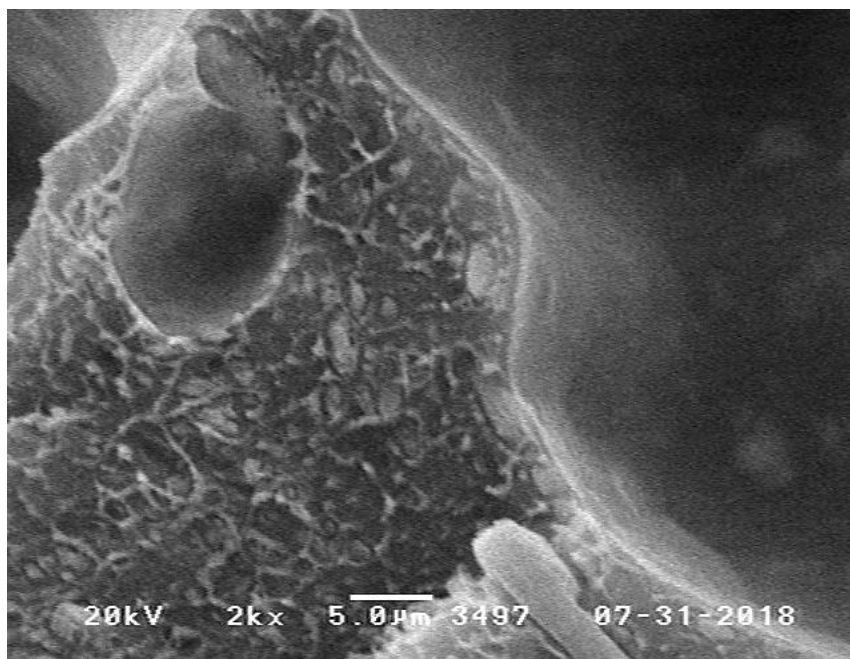


Abbildung 91: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Kaltbruches der Proben mit 20 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol bei 2000facher Vergrößerung.

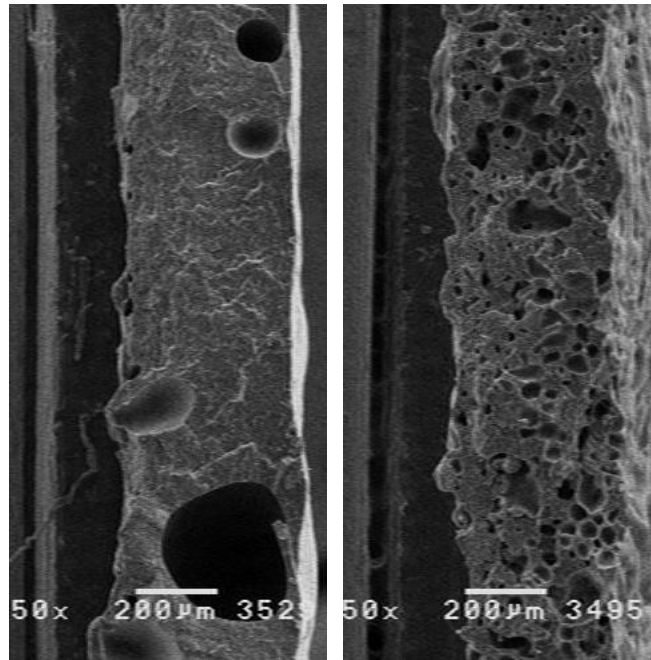


Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme zweier Kaltbrüche der Proben mit 20 Gew.-% gemahlenem und oberflächenmodifizierten Calciumhydroxalzit (*CaHfM*) ohne Vermittler (links) und mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol (rechts) bei 50facher Vergrößerung.

Somit bleibt als mögliche Ursache für die verbesserte Schaumbildung bezüglich Dichte, Zellgröße und –anzahl die Stabilisierung der Zellen während ihrer Bildung. Durch die Zugabe eines Phasenvermittlers verkleinert sich die Oberflächenspannung an der Polymer-Zelle-Grenzfläche. Dadurch verkleinert sich der Kontaktwinkel und somit auch die für die Zellnukleierung nötige Gibbs-Energie. Die geringe Dichte und die hohe Anzahl an kleinen Zellen sprechen auch dafür, dass weniger Zellkoaleszenz bei Proben mit Phasenvermittlern stattfindet.

4.3.4. Zusammenfassung und Fazit der Zugabe von Phasenvermittlern

Der Phasenvermittler verbessert durch eine Verringerung der Oberflächenspannung zwischen Zelle und Polymerschmelze und einer vergrößerten Oberflächenenergie zwischen Hydrotalcit und Polymerschmelze die Zellnukleierung. Dies ist vor allem an der deutlich erhöhten Anzahl der Zellen erkennbar und anhand der Youngschen Gleichung (Formel 5) erklärbar. Außerdem wirken die Vermittler einer Zellkoaleszenz entgegen. Dies ist zum einen an der niedrigeren Dichte der Proben mit maleinsäureanhydridhaltigem Vermittler, was auf geringeren Gasverlust hinweist, und zum anderen an der geringeren Größe der Zellen erkennbar. Die unterschiedliche Wirksamkeit der verschiedenen Vermittler lässt sich folgendermaßen erklären. So ist der Säureanteil und damit der Anteil an polaren Gruppen bei den Vermittlern mit gepfropften Maleinsäureanhydridgruppen zu gering, um die Oberflächenspannung an der Polymer-Zelle-Grenzfläche zu beeinflussen. Das alternierende Copolymer mit Ethylen zeigte bereits bei der Einarbeitung einige mit bloßem Auge erkennbar Agglomerate in Kombination mit Calciumhydrotalcit. Die schlechte Mischbarkeit dieses Vermittlers mit der Polymermatrix, vermutlich aufgrund der zu kurzen unpolaren Einheiten, verhindert eine effektive Verbesserung der Schäumbarkeit. Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-1-octadecen weist zwar längere polare Ketten auf, aber da auch hier ein alternierendes Copolymer vorliegt, kann auch dies die Phasenvermittlung nicht optimal unterstützen. Die besten Ergebnisse werden mit dem statistischen Styrolcopolymer erhalten. Interessanterweise wird die niedrigste Dichte und die größte Anzahl an Zellen mit einer Länge von weniger als $10\ \mu\text{m}$ sogar mit dem oberflächenmodifizierten Calciumhydrotalcit erhalten, obwohl dieses ohne Additive bei 15 Gew.-% eine höhere Dichte und größere Zellen aufweist als das unmodifizierte Calciumhydrotalcit. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Calciumhydrotalcit in Kombination mit 5 Gew.-% Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol gering. Die geringere Dichte und die geringe Zellgrößen der Proben mit Oberflächenmodifizierung und Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol werden durch eine geringere Aktivierungsenergie für die Zellkeimbildung erhalten. Dies bedeutet, nach der Formel für die Aktivierungsenergie und der Youngschen Gleichung (Formel 3 bis 5), dass die Differenz aus Oberflächenspannung zwischen Hydrotalcit und Schmelze und Oberflächenspannung zwischen Hydrotalcit und Zelle ($\sigma_{\text{sl}} - \sigma_{\text{sg}}$) bei den Proben mit oberflächenmodifiziertem Calciumhydrotalcit mit Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol als Vermittler geringfügig größer sein muss als bei dem unmodifiziertem Calciumhydrotalcit und demselben Vermittler.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen Treibmittelsystems für Polyolefine, welche die bekannten Nachteile der bisher eingesetzten Treibmittel möglichst nicht besitzt. Die Nachteile der physikalischen Treibmittel sind ihre hohen Ansprüche an die verwendeten Extruder vor allem bzgl. Druckstabilität und Dichtigkeit. Chemische Treibmittel hingegen können mit Standardextrudern verarbeitet werden. Allerdings sind viele der heutzutage eingesetzten Treibmittel gesundheitsschädlich. Als Matrixmaterial wurde LLDPE gewählt, da für dieses ein Schäumen ohne Vernetzung als schwierig^[11,12] und mit Wasser als unmöglich^[78,79,82] in der Literatur beschrieben wird.

Mit dem gefundenen System aus Calciumhydrotalcit und einem maleinsäureanhydridhaltigen polymeren Vermittler können die oben genannten Anforderungen erfüllt werden. Beide Komponenten liegen als rieselfähiger Feststoff vor und können somit leicht dosiert werden. Das eigentliche Treibgas, Wasser, weist kein zusätzliches Gefährdungspotenzial auf.

Mit Magnesiumhydrotalcit konnte keine Probe mit erkennbaren Zellen hergestellt werden. Mit 15 Gew.-% unmodifiziertem, gemahlenem Calciumhydrotalcit konnte ein Schaum mit einer Dichte von $0,87 \text{ g/cm}^3$ und Zellen, deren Länge hauptsächlich im Bereich zwischen 10 und $100 \mu\text{m}$ liegen, hergestellt werden. Die Dichtereduktion ist mit etwa 5 % noch gering. Die Zellgröße liegt aber bereits im Bereich feinzellulärer Schäume. Durch eine Oberflächenmodifizierung konnte zwar die Verarbeitung verbessert werden, allerdings verschlechterte sich dadurch auch die Schäumbarkeit und die erhaltenen Produkte weisen eine höhere Dichte, geringe Anzahl an Zellen und eine größere Zelllänge auf. Eine Zwischenschichtmodifikation ist neben einer Oberflächenmodifikation eine weitere Möglichkeit Schichtmineralien wie Hydrotalcite zu modifizieren. Die durchgeführte Zwischenschichtmodifikation mit Natriumdodecylsulfat erfolgte in Anlehnung an in Literatur beschriebene Modifikationen von Magnesiumhydrotalcit.^[104,105] Ein Nachweis für die Modifikation wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts erbracht. Die Einarbeitung von 5 Gew.-% der zwischenschichtmodifizierten Calciumhydrotalcite führte teilweise zu einer deutlichen Verkleinerung der Zellen.

Die Parameter, die in dieser Arbeit verändert wurden, wirken sich auf den Kontaktwinkel zwischen entstehender Zelle und Nukleierungsmittel aus. Eine Änderung der Partikeloberfläche von hydrophil zu hydrophob beeinflusst die Schaumbildung negativ. Einen positiven Einfluss zeigt dafür die Verwendung von polymeren Phasenvermittlern mit Maleinsäureanhydrid als hydrophile Gruppe. Zusammen mit Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol konnte ein Schaum mit hauptsächlich Zellen mit einer Länge von weniger als $50 \mu\text{m}$ und einer Dichte von $0,64 \text{ g/cm}^3$, dies entspricht einer Dichtereduktion um ca. 30 %, hergestellt werden.

hergestellt werden. Der Vermittler verbessert zum einen die Zellnukleierung, dies ist durch die erhöhte Anzahl an Zellen erkennbar und verringert zum anderen die Zellkoaleszenz, welches an der verringerten Größe der Zellen und der Dichte erkennbar ist. Die Effektivität des statistischen Copolymers war dabei deutlich größer als die der beiden alternierenden Copolymere. Wird Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol als Vermittler verwendet sind die Unterschiede bei der Dichte und der Zelllängen zwischen Proben mit unmodifiziertem oder oberflächenmodifiziertem Calciumhydrotalcit gering.

Zusammenfassend ist das Ziel dieser Arbeit, ein neues Treibmittelsystem mit einer einfachen Verarbeitung und mit einem möglichst geringen Gefährdungspotenzial herzustellen, erfüllt. Calciumhydrotalcit hat sich als gut geeignetes Treibmittel herausgestellt, welches gleichzeitig die Zellkeimbildung selbst nukleiert. Vor allem in Kombination mit dem polymeren Vermittler Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol konnten feinzelluläre Schäume mit einer Dichtereduktion von ca. 30 % erhalten werden.

6. Ausblick

Von den hergestellten Schäumen wurden die Dichte, die Zellverteilung und mittels Zugdehnungsverhalten mechanische Eigenschaften bestimmt. Weitere Eigenschaften, welche mögliche Anwendungsgebiete eröffnen, wurden nicht ermittelt. Durch Vorversuche, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist bekannt, dass die Polyethylenschäume eine große Menge an Wasser aufnehmen können, ohne dabei ihr Volumen zu ändern. So zeigte ein Versuch eines Bandes, welches oberflächenmodifiziertes Calciumhydrotalcit (*CaHfm*) und Polymaleinsäureanhydrid-*alt*-ethylen enthält, bei einer Lagerung in Wasser für 20 Tage eine reversible Massenzunahme von über 10 %. Zu den Eigenschaften von Schäumen gehört allgemein auch deren isolierenden Eigenschaften gegenüber beispielsweise Schall, Stöße oder elektrischen Strom, dazu konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen durchgeführt werden. Vor allem aufgrund der Hygroskopizität der Bänder, wäre eine Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit unter Berücksichtigung des Wassergehaltes ein interessanter Bereich für nachfolgende Projekte.

Eine Optimierung der Schaumqualität kann zum einen mittels weiterer Anpassung der Zusammensetzung der Compounds oder zum anderen durch Anpassung der Extrusionsparameter erfolgen. Bei der Zusammensetzung kann beispielsweise die Verwendung eines zwischenschichtmodifizierten Calciumhydrotalcits in höherer Konzentration und/oder zusammen mit den bereits untersuchten Vermittlern zu besseren Schaumeigenschaften führen. Generell wurden in dieser Arbeit nur maleinsäureanhydridhaltige und ein acrylsäurehaltiger Vermittler untersucht. In weiteren Arbeiten könnten noch weitere Phasenvermittler getestet oder auch Kombinationen bereits bekannten zu besseren Schäumen verarbeitet werden. Die Verarbeitungsbedingungen wurden in dieser Arbeit nicht verändert. Aus der Literatur^[28] aber beispielsweise bekannt, dass schon geringe Veränderungen der Düsentemperatur bei LLDPE einen großen Einfluss auf die Dichte des erhaltenen Schaums hat. Eine Veränderung des Extruders, beispielsweise im Bereich der Schnecken- und/oder Düsengeometrie, könnte ebenfalls die Schaumbildung massiv verbessern und so zu leichteren Schäumen und kleineren Zellen führen. Eine Optimierung der Extrusionsparameter an einem Laborextruder ist nur im geringen Maße zweckdienlich. Da bei größeren Extrudern zum Beispiel eine deutlich größere Energiemenge durch die mechanische Belastung in die Schmelze gebracht wird und somit optimierte Parameter eines Laborextruders nicht bei größeren Extrudern übernommen werden können, hätten somit erneut die Parameter optimiert werden müssen.

Auch ein Verlassen der Grenzen des Systems könnte in folgenden Arbeiten untersucht werden. So wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Schäume mit LLDPE als Matrixmaterial untersucht, erste Vorversuche zeigten allerdings, dass auch mit einem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer ein Schaum mit interessanter Haptik erzeugt werden kann. Allerdings ist die Methode durch die Wasserfreigabe nicht

für hydrolyseempfindliche Polymere geeignet. Auch andere wasserhaltige anorganische Substanzen können Zellen in Polymerschäumen erzeugen. Getestet wurden zum Beispiel verschiedene hoch BET-Böhmite und ein pseudo-Böhmit. Durch die Betrachtung weiterer wasserhaltiger anorganischer Substanzen kann auch der Temperaturbereich für die Verarbeitung erweitert werden.

Ausgehend von den vorliegenden Erkenntnissen kann somit ein breites Feld mit wasserhaltigen anorganischen Treibmitteln hergestellten Schäumen untersucht und für verschiedene Anwendungen optimiert werden.

7. Experimenteller Teil

7.1. Verwendete Substanzen

Das Matrixmaterial aller Compounds ist das *linear low density* Polyethylen *SABIC LLDPE 6318BE* der Firma SABIC. Die verwendeten Füllstoffe sind in Tabelle 11 aufgeführt und sind von der Nabaltec AG zur Verfügung gestellt worden. Die verwendeten Additive werden in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 11: Bezeichnung aller verwendeten Füllstoffe. Alle Füllstoffe wurden von der Firma Nabaltec AG zur Verfügung gestellt.

Abkürzung	Beschreibung	Herstellerbezeichnung	CAS-Nummer
<i>CaHg</i>	Ungemahlenes und unmodifiziertes Calciumhydrotalcit	<i>ACTILOX CAH EXP 0213</i>	65997-16-2
<i>CaHf</i>	Gemahlenes und modifiziertes Calciumhydrotalcit	<i>ACTILOX CAH EXP 810-16</i>	65997-16-2
<i>CaHfm</i>	Gemahlenes und mit <3 Gew.-% Stearinsäure modifiziert	<i>ACTILOX CAHC</i>	65997-16-2 und 57-11-4
<i>MgHf</i>	unmodifiziertes Magnesiumhydrotalcit	<i>ACTILOX CAH EXT 500</i>	11097-59-9

Tabelle 12: Verwendete Additive.

Additiv	Abkürzung	Herstellerbezeichnung (Hersteller/Lieferant)	CAS-Nummer
Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polyethylen	PE-g-MAH	Fusabond E226 (Dupont™)	-
Ethylenbutylacrylatcopolymer mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert	PEBA-g-MAH	Scona TSEB 2113 GB (BYK)	-
Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol	PolyMAH-co-styrol	Polymaleinsäureanhydrid-co-styrol (Sigma-Aldrich)	26762-29-8
Polymaleinsäureanhydrid-alt-1-octadecen	PolyMAH-alt-1-octadecen	Polymaleinsäureanhydrid-alt-1-octadecen (Sigma-Aldrich)	25266-02-8
Polymaleinsäureanhydrid-alt-ethylen	PolyMAH-alt-ethylen	ZeMac E60-P (Vertellus)	9006-26-2
Polyacrylsäure-co-ethylen	PolyAA-co-ethylen	Poly(ethylene-co-acrylic acid) (Sigma-Aldrich)	9010-77-9
Natriumdodecylsulfat	SDS	SDS granuliert reinst (PanReac AppliChem)	151-21-3

7.2. Modifizierung von Hydrotalciten

Die verschiedenen unmodifizierten Hydrotalcite werden in Anlehnung an Chen et al.^[105] und Costa et al.^[113] mit Natriumdodecylsulfat zwischenschichtmodifiziert. Vor der Reaktion werden einige Hydrotalcite für 6 h in einem Muffelofen getempert. Hydrotalcit und Natriumdodecylsulfat werden im Verhältnis 1:1 in einem Kolben eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser aufgeschwemmt. Die Suspension wird 6 h bei der jeweiligen Reaktionstemperatur gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Der Feststoff wird mittels Filtration abgetrennt, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Die Versuchsparameter und die Bezeichnung der Produkte sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Übersichtstabelle über die Modifizierung von Hydrotalciten.

Produktbezeichnung	Edukt	Tempern	Reaktionsbedingungen
<i>cal. CaHg</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Ja, 450 °C	Keine weitere Reaktion
<i>mod. CaHg, 450 °C, H₂O</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C 15 g ohne SDS in ca. 500 ml Wasser
<i>mod. CaHg_a</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, je 2 g Hydrotalcit und SDS in ca. 100 ml Wasser
<i>mod. CaHg_b</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, je 27 g Hydrotalcit und SDS in ca. 500 ml Wasser (hochviskos)
<i>mod. CaHg_c</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, je 12 g Hydrotalcit und SDS in ca. 750 ml Wasser
<i>mod. CaHg_d</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Nein	6 h bei 100 °C, je 14 g Hydrotalcit und SDS in ca. 750 ml Wasser
<i>mod. CaHg_e</i>	ACTILOX CAH EXP 0213	Nein	6 h bei Raumtemperatur, je 15 g Hydrotalcit und SDS in ca. 750 ml Wasser
<i>mod. CaHf</i>	ACTILOX CAH EXP 810-16	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, je 40 g Hydrotalcit und SDS in ca. 1000 ml Wasser
<i>mod. CaHf_a</i>	ACTILOX CAH EXP 810-16	Nein	6 h bei 100 °C, je 20 g Hydrotalcit und SDS in ca. 750 ml Wasser
<i>mod. MgHf</i>	ACTILOX CAH EXT 500	Ja, 450 °C	6 h bei 100 °C, je 40 g Hydrotalcit und SDS in ca. 1000 ml Wasser

7.3. Compoundierung

Das Polyethylen wird vor der Extrusion mit einer Schneidemühle Typ SM 2000 der Firma Retsch mit einem 2 mm Bodensieb gemahlen. Da das Polymer vor dem Mahlen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, wird das gemahlene Polyethylen anschließend bei 50 °C über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Extrusionen erfolgten mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder Process 11 der Firma Thermo Scientific, mit einem Schneckendurchmesser von 11 mm und einem Länge zu Durchmesser Verhältnis von 40. Die verwendete Schneckenkonfiguration ist in Abbildung 93 dargestellt.

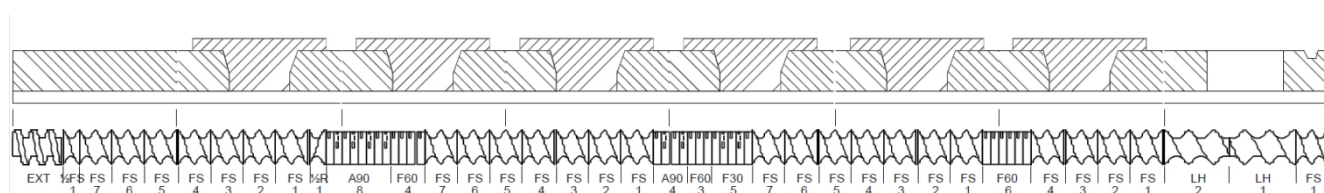


Abbildung 93: Schneckenkonfiguration des Process 11 Doppelschneckenextruders.^[141]

Der Extruder ist mit zwei volumetrischen Dosierern und einer Breitschlitzdüse ausgestattet. Die Schneckendrehzahl beträgt bei allen Versuchen 150 rpm und die Spaltweite 0,3 mm. Das Temperaturprofil ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Temperaturprofil des Process 11.

Breitschlitzdüse	Zone 7	Zone 6	Zone 5	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1
210 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	190 °C	180 °C	170 °C

Polymer, Füllstoffe und Additive werden vor der Compoundierung in einem Kunststoffbeutel eingewogen und durch Schütteln homogenisiert. 10 Gew.-% der Gesamtcompoundmenge wird zur besseren Förderung durch Polyethylengranulat ersetzt. Das extrudierte Polymerband wird mit einem zum Extruder gehörendem Förderband abgezogen und kühlt währenddessen ab.

7.4. Analytische Methoden und Probenprüfung

7.4.1. Thermogravimetrische Analyse

Die Wasserabgabe und das Zersetzungsverhalten der verwendeten Füllstoffe und Additive werden mit einer TGA/DSC 1 der Mettler-Toledo bestimmt. Dabei findet die thermogravimetrische Analyse zeitgleich mit der dynamischen Differenzkalorimetrie statt. Für die Messungen werden jeweils ca. 20 mg in einen 150 µl Keramiktiegel eingewogen. Die Proben werden, falls nicht anderes angegeben, zunächst

5 min bei 35 °C gehalten und anschließen mit 10 K/min auf 850 °C erhitzt. Die Messungen erfolgen mit einem konstanten Stickstoffstrom von 50 ml/min. Die Auswertung erfolgt mit der STARE Evaluation Software (Version 14.00) von Mettler-Toledo.

7.4.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die XRD-Messungen wurden bei der Firma Nabaltec AG mit einem Endeavor D4 der Firma Bruker mit Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt. Zur Analyse wird $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 154,06 pm verwendet. Zur Auswertung wird die Software Diffrac plus Basic EVA V15 Release 2009 und 2018 verwendet.

7.4.3. Oberflächenbestimmung

Die Größe der Füllstoffoberflächen wird mit Tristar von micromeritics nach dem Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren bei der Firma Nabaltec AG bestimmt. Dabei wurde Stickstoff als Messgas und Helium zur Bestimmung des Totvolumens verwendet.

7.4.4. Bestimmung der Kohlenstoffmenge

Die Gesamtmenge an Kohlenstoff (TC) und die Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff (TOC) in den Füllstoffproben erfolgte bei der Firma Nabaltec AG. Dazu wird ein Feststoffmodul HAT 1300 für multi N/C-Analysator UV HS von Analytik Jena verwendet.

7.4.5. Dichtebestimmung

Die Dichte der extrudierten Bänder wird mittels des Archimedischen Prinzips mit einem Dichtebestimmungsset Satorius YDK 01 gemessen. Dazu werden je Compound drei ca. 4 cm lange Stücke des Bandes abgeschnitten und über Nacht bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Dichtebestimmung erfolgt in entmineralisiertem Wasser mit einem Tropfen Tensid zur Verringerung der Oberflächenspannung und der Reibung zwischen Flüssigkeit und der Versuchsanlage.

7.4.6. Lichtmikroskopie

Die Zellgröße der Schäume wird zum einen mittels Lichtmikroskopieaufnahmen und zum anderen mittels Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen bestimmt. Für die Lichtmikroskopie werden extrudierte

Bänder mit Klebebändern am Objektträger befestigt. Bei dem Lichtmikroskop handelt es sich um ein BX50 der Firma Olympus, welches mit der Herstellersoftware *analySIS auto* (Version 5.1) gesteuert wird. Die Bänder werden mit 5- und 10-facher Vergrößerung mit Durchlicht untersucht. Um eine größere Fläche darstellen zu können werden mit *Multi Image Alignment* (MIA) insgesamt zwölf Einzelbilder zu einer Fläche von $4870 \times 4660 \mu\text{m}$ zusammengesetzt. Für eine bessere Tiefenschärfe werden je nach Probe zwischen zehn und zwanzig Bilder aus unterschiedlichen Fokusebenen mittels der *Extended Focal Imaging* Methode (EFI) zu einem scharfen Bild zusammengesetzt.

7.4.7. Rasterelektronenmikroskopie

Die extrudierten Bänder werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um Kaltbrüche herstellen zu können. Diese werden dann mit Graphitklebepads auf Probehaltern befestigt und durch Beschichten mit Gold leitfähig gemacht. Die Beschichtung erfolgte für 360 s mit einem SCD 005 Cool Sputter Coater der BAL-TEC AG bei einer Spannung von 30 mA und einem Druck von weniger als 0,1 mbar. Die Bruchkanten werden mit einem Rasterelektronenmikroskop des Modells SM300 der Firma Topcon bei einer Spannung von 20 kV betrachtet. Die Steuerung erfolgt mit der Herstellersoftware SM300 Application (Version 1.20). Auch von den Füllstoffen werden Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen angefertigt. Dazu werden die Pulver ohne Vorbereitung auf die Graphitklebepads gegeben und, wie oben beschrieben, mit Gold besputtert.

7.4.8. Bestimmung der Zugeigenschaften

Die Zugeigenschaften werden in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-1 an aus den Bändern ausgestanzten Prüfkörpern des Typs 5A (DIN EN ISO 527-2) bestimmt. Die Prüfungen erfolgen mit einer zwickiLine 2.5 Materialprüfmaschine der Firma Zwick Roell. Die Einspannung erfolgt mit pneumatischen Spannbacken bei einem Anfangsabstand von 55 mm. Die Vorkraft beträgt 0,01 MPa, die Geschwindigkeit für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls 1 mm/min und danach 50 mm/min. Der Elastizitätsmodul wird in dem Bereich zwischen 0,3 und 1 MPa bestimmt. Je Compound werden mindestens fünf Probekörper gemessen und aus den Messwerten der einzelnen Prüfkörper der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Die Messung und Auswertung erfolgt mit der testXpert II Software der Firma Zwick Roell.

8. Literaturverzeichnis

- [1] L. Werne, E. Metzsch-Zilligen, R. Pfaendner, *Verfahren zur Herstellung eines Polymerschaumes*, **21.05.19**.
- [2] P. Liu, G.-F. Chen, *Porous materials. Processing and applications*, Elsevier; Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Boston, Paris, **2014**.
- [3] H. Hurnik in *Kunststoff Additive Handbuch* (Hrsg.: R.-D. Maier, M. Schiller), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2016**, S. 979–1013.
- [4] A. Manderscheid, H. W. Scholz, *FSK Magazin Polyurethane & Schaumkunststoffe* **2011**, 94.
- [5] H. Weber, I. de Grave, E. Röhl, V. Altstädt (Hrsg.) *Foamed Plastics*, **2016**.
- [6] C. G. Munters, J. G. Tandberg, *Heat insulation*, US2023204 (A), **1932**.
- [7] J. L. Mccurdy, C. E. Delong, *Ununterbrochenes Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Zellkoerpers*, DE1135652 (B), **1953**.
- [8] E. Wegner in *Thermoplast-Schaumspritzgießen* (Hrsg.: V. Altstädt, A. Mantey), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2010**, 27-44.
- [9] *Treibmittel Azodicarbonamid in Gläschendeckeln ab 2. August verboten - Bundesrat verabschiedet Änderungen in der Bedarfsgegenständeverordnung*, Bann/Berlin, **2005**.
- [10] *Semicarbazid ab August verboten*, Bonn/Berlin, **2005**.
- [11] M. Sauceau, J. Fages, A. Common, C. Nikitine, E. Rodier, *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, 749.
- [12] C. B. Park, P. C. Lee, J. Wang, V. Padareva, *Cellular Polymers* **2006**, 25, 1.
- [13] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Kunststoffe — Fachwörterverzeichnis*, **2013**, Beuth Verlag GmbH.
- [14] F. A. Shutov in *Handbook of polymeric foams and foam technology* (Hrsg.: K. C. Frisch, D. Klempner), Hanser, München, **1991**, S. 17–46.
- [15] A. Wong, H. Guo, V. Kumar, C. B. Park, N. P. Suh, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2016**.
- [16] M. H. Klopffer, B. Flaconneche, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2001**, 56, 223.
- [17] P. L. Durrill, R. G. Griskey, *AIChE J.* **1969**, 15, 106.
- [18] P. L. Durrill, R. G. Griskey, *AIChE J.* **1966**, 12, 1147.
- [19] A. Mantey in *Thermoplast-Schaumspritzgießen* (Hrsg.: V. Altstädt, A. Mantey), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2010**, 15-26.
- [20] W. C. Thiele, C. Martin in *Foam Extrusion. Principles and Practice* (Hrsg.: S.-T. Lee, C. B. Park), CRC Press, **2014**, S. 293–317.
- [21] S. Costeux, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, n/a-n/a.

-
- [22] M. Wessling, Z. Borneman, T. van den Boomgaard, C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 1497.
- [23] S.-T. Lee (Hrsg.) *Polymeric foams. Innovations in processes, technologies, and products*, CRC Press, Boca Raton, **2017**.
- [24] Q. Huang, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [25] J. C. Fisher, *Journal of Applied Physics* **1948**, *19*, 1062.
- [26] J. H. Han, C. Dae Han, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1990**, *28*, 711.
- [27] A. Arefmanesh, S. G. Advani, E. E. Michaelides, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 1330.
- [28] C. Yu, Y. Wang, B. Wu, W. Li, *Polymer Testing* **2011**, *30*, 118.
- [29] C. B. Park, A. H. Behraves, R. D. Venter, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 1812.
- [30] M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto.
- [31] E. Laguna-Gutierrez, J. Escudero, V. Kumar, M. A. Rodriguez-Perez, *Journal of Cellular Plastics* **2018**, *54*, 257.
- [32] H. E. Naguib, C. B. Park, N. Reichelt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2661.
- [33] Y. Chen, C. Wan, T. Liu, Z. Chen, Y. Qiao, J. Lu, J. Yan, L. Zhao, M. Esseghir, *Chemical Engineering Science* **2018**, *192*, 488.
- [34] Market Research Report, "Global Polymer Foam Market Size & Share | Industry Report, 2019-2025", zu finden unter <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polymer-foam-market>, **2019**, zugegriffen: 10.04.2019.
- [35] J. R. Wagner, E. M. Mount, H. F. Giles in *PDL handbook series* (Hrsg.: H. F. Giles, J. R. Wagner, E. M. Mount), William Andrew, an imprint of Elsevier, Amsterdam, **2014**, S. 603–607.
- [36] E. Laguna-Gutierrez, R. van Hooghten, P. Moldenaers, M. A. Rodriguez-Perez, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.
- [37] S.-T. Lee in *Foam Extrusion. Principles and Practice* (Hrsg.: S.-T. Lee, C. B. Park), CRC Press, **2014**, S. 1–18.
- [38] M. Gahleitner, A. Mantey, A. Spörrer in *Thermoplast-Schaumspritzgießen* (Hrsg.: V. Altstädt, A. Mantey), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2010**, S. 45–101.
- [39] A. Ghijssels, J. J. S. M. Ente, and J. Raadsen.
- [40] T. Xia, Z. Xi, T. Liu, X. Pan, C. Fan, L. Zhao, *Polym Eng Sci* **2015**, *55*, 1528.
- [41] R. Gendron, L. E. Daigeneault in *Foam Extrusion. Principles and Practice* (Hrsg.: S.-T. Lee, C. B. Park), CRC Press, **2014**, S. 39–81.
- [42] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*, 7. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [43] W. Kaiser, S. 235–272.

-
- [44] P. Shahi, A. H. Behraves, A. Haghtalab, G. Rizvi, F. Goharpei, *Journal of Cellular Plastics* **2017**, 53, 83.
- [45] PlasticEurope, "Annual Review 2017-2018", zu finden unter https://www.plasticseurope.org/download_file/force/1830/181., **2018**, zugegriffen: 05.02.19.
- [46] *High temperature non-crosslinked polyethylene -based foam and method of making the same*, US 2017/0073487 A1.
- [47] J.-E. Wegner, *Kunststoffe* **2005**, 86.
- [48] E. H. Tejeda, C. Z. Sahagún, R. González-Núñez, D. Rodrigue, *Journal of Cellular Plastics* **2005**, 41, 417.
- [49] S. Pujari, C. J. Kmiec, *Foamed Peroxide modified linear low density Polyethylene Compositions and Methods for making Foamed Compositions thereof*, WO2016032715 (A1), **2015**.
- [50] C. Yu, B. Wu, Y. Wang, W. Li, *Polymer Testing* **2010**, 29, 1014.
- [51] J. S. Colton, N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 500.
- [52] F. A. Shutov in *Handbook of polymeric foams and foam technology* (Hrsg.: K. C. Frisch, D. Klempner), Hanser, München, **1991**, S. 375–408.
- [53] T. Pontiff in *Foam Extrusion. Principles and Practice* (Hrsg.: S.-T. Lee, C. B. Park), CRC Press, **2014**, S. 419–433.
- [54] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie. Die Bewegung von Molekülen*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [55] A. Praller, *Kunststoffe* **2005**, 96.
- [56] C. Hopmann, R. Breuer, P. Gladbach, *Kunststoffe* **2018**, 30-34.
- [57] A. Beckmann, *Kunststoffe* **2009**, 99, 43.
- [58] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie. Anhang, Tabellen- 1-5 Kritische Größen von Gasen*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [59] L. J. M. Jacobs, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, *Green Chem.* **2008**, 10, 731.
- [60] Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, Sumarno, S. Takishima, H. Masuoka, *Fluid Phase Equilibria* **1999**, 162, 261.
- [61] K. S. Hyun, M.-H. Kim in *Foam Extrusion. Principles and Practice* (Hrsg.: S.-T. Lee, C. B. Park), CRC Press, **2014**, S. 319–376.
- [62] A. K. Bledzki, O. Faruk, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37, 1358.
- [63] R. L. Heck, W. J. Peascoe in *Encyclopedia of polymer science and technology* (Hrsg.: H. F. Mark), Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2011**, S. 513.
- [64] G. Wypych in *Handbook of foaming and blowing agents* (Hrsg.: G. Wypych), ChemTec Publishing, Toronto, **2017**, S. 3–28.

-
- [65] Europäische Kommission, *Richtlinie 2007/19/EG der Kommission vom 2. April 2007 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, und der Richtlinie 85/572/EWG des Rates über die Liste der Simulanzlösemittel für die Migrationsuntersuchungen von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.* RL 2007/19/EG, **2007**.
- [66] *Richtlinie 2004/1/EG der Kommission vom 6. Januar 2004 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG betreffend die Aussetzung der Verwendung von Azodicarbonamid als Treibmittel.* RL 2004/1/EG, **2004**.
- [67] ThermoFisher Scientific, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Diphenyloxide-4,4'-sulphonyl hydrazide*, **2018**.
- [68] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. 5-Phenyl-1H-tetrazol*, **2012**.
- [69] "Anhang III - Verzeichnis Eintrag über 3,7-Dinitroso-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan", zu finden unter <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.002.663>, zugegriffen: 28.02.19.
- [70] "CLP-Eintrag über 3,7-Dinitroso-1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3.3.1]nonan", zu finden unter <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/75460>, zugegriffen: 28.02.19.
- [71] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Natriumborhydrid*, **2017**.
- [72] D. G. Rowland, *Gummi, Fasern, Kunststoffe* **1988**, 41, 405.
- [73] C. Anghel, M. D. Bucevski, M. T. Balau, *Kunststoffe* **1994**, 84, 745.
- [74] J. L. Throne, *Thermoplastic foam extrusion. An introduction*, Hanser, München, **2004**.
- [75] A. Tor-Świątek, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, 369, 12008.
- [76] C. Zhang, B. Zhu, L. J. Lee, *Polymer* **2011**, 52, 1847.
- [77] A. Demello, L. Halberstadt, D. Hartford, P. Mertinooke, D. Muessel, *Verfahren zum Extrudieren von Schaumstoff niedriger Dichte unter Verwendung von Wasser als Treibmittel*, DE 69229866T2, **1992**.
- [78] G. L. Dumbauld, *Foaming thermoplastic elastomers*, US 5070111, **1991**.
- [79] A. Sahnoune, *Journal of Cellular Plastics* **2001**, 37, 149.
- [80] C. Burkland, H. Jeffrey, S. J. Ligon, M. Macker, K. Schwarzwald, *Method of extruding thermoplastic elastomer foam using water as a blowing agent*, US6398997B1, **2000**.
- [81] F. Beckmann, *Verfahren zur Herstellung geschäumter Bauteile*, DE10026757B4, **2000**.
- [82] G. M. Rizvi, C. B. Park, W. S. Lin, G. Guo, R. Pop-Iliev, *Polym. Eng. Sci.* **2003**, 43, 1347.

-
- [83] J. Pallay, P. Kelemen, H. Berghmans, D. van Dommelen, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 275, 18.
- [84] R. E. Erickson, L. J. Scott, T. C. Wollace, *Foamed Polymeric Materials*, US 4649164, **1985**.
- [85] C. Hong, T. L. Chung, B. Lin, *Foamable plant fiber composition and the foamed material and article thereof*, US 5607983, **1995**.
- [86] G. Wypych in *Handbook of foaming and blowing agents* (Hrsg.: G. Wypych), ChemTec Publishing, Toronto, **2017**, S. 179–194.
- [87] C. Hopmann, F. Lemke, Q. Nguyen Binh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 304.
- [88] N. Nikfarjam, M. Hemmati, Y. Deng, N. Taheri Qazvini, *Chemical Engineering Science* **2016**, 156, 56.
- [89] G. Rizvi, L. M. Matuana, C. B. Park, *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 2124.
- [90] J. S. Colton, N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 485.
- [91] S.-T. Lee in *Foam Extrusion. Principles and Practice* (Hrsg.: S.-T. Lee, C. B. Park), CRC Press, **2014**, S. 165–211.
- [92] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827.
- [93] L. J. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, G. Xu, *Composites Science and Technology* **2005**, 65, 2344.
- [94] N. S. Ramesh, S.-T. Lee, *Cellular Polymers* **2005**, 24, 269.
- [95] G. Wypych in *Handbook of foaming and blowing agents* (Hrsg.: G. Wypych), ChemTec Publishing, Toronto, **2017**, S. 123–177.
- [96] R. Allmann, *Chimia* **1970**, 24, 99.
- [97] F. Leroux, J.-P. Besse, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3507.
- [98] N. S. Puttaswamy, P. Vishnu Kamath, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1941.
- [99] R. Sauerwein, A. Reimer, L. Edenharter, M. Sotgalla, W. Wehner, *Kalzium-karbonato-hydroxodialuminate mit hexagonal-plättchenförmigen Kristallhabitus*, DE 10 2006 055 214 A1, **2006**.
- [100] S. J. Ahmed, H. F. W. Taylor, *Nature* **1967**, 215, 622.
- [101] R. Allmann, H. P. Jepsen, *N. Jb. Min.* **1969**, 544.
- [102] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, 11, 173.
- [103] M. François, G. Renaudin, O. Evrard, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1998**, 54, 1214.
- [104] K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 926.
- [105] W. Chen, B. Qu, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3208.
- [106] W. Cui, Q. Jiao, Y. Zhao, H. Li, H. Liu, M. Zhou, *expresspolymlett* **2012**, 6, 485.
- [107] F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, 1813.
- [108] S. Carlino, *Solid State Ionics* **1997**, 98, 73.
- [109] S. Carlino, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1433.

-
- [110] S. Carlino, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 99.
- [111] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5201.
- [112] M. Borja, P. K. Dutta, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5434.
- [113] F. R. Costa, M. Abdel-Goad, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polymer* **2005**, 46, 4447.
- [114] P. K. Dutta, M. Puri, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 376.
- [115] A. Weiss, G. Lagaly, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* **1970**, 237, 266.
- [116] G. Lagaly, A. Weiss, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* **1970**, 238, 485.
- [117] G. Lagaly, *Naturwissenschaften* **1981**, 68, 82.
- [118] T. Kühn, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, **2008**.
- [119] U. König, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, **2006**.
- [120] F. Li, X. Duan in *Layered Double Hydroxides* (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, S. 193–223.
- [121] R. Sauerwein, *Plastics, Additives and Compounding* **2009**, 11, 16.
- [122] Sabic, *Technisches Datenblatt. Sabic LLDPE 6318BE*.
- [123] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat Methods* **2012**, 9, 671.
- [124] A. Accardo, M. Burghammer, E. Di Cola, M. Reynolds, E. Di Fabrizio, C. Riekel, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, 27, 8216.
- [125] E. Balan, M. Blanchard, J.-F. Hocheplied, M. Lazzeri, *Phys Chem Minerals* **2008**, 35, 279.
- [126] R. Demichelis, M. Catti, R. Dovesi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6785.
- [127] H. Saalfeld, M. Wedde, *Zeitschrift für Kristallographie* **1974**, 139, 129.
- [128] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1913**, 88, 428.
- [129] B. B. Bernard, H. Bernard, J. M. Brooks in *Ancillary Methods of the National Status and Trends Program: Update 2000-2006* (Hrsg.: S. J. McDonald, D. S. Frank, J. A. Ramirez, B. Wang, J. M. Brooks), NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 28, Silver Spring, Maryland, **2006**, S. 11–14.
- [130] S. Costeux in *Polymeric foams. Innovations in processes, technologies, and products* (Hrsg.: S.-T. Lee), CRC Press, Boca Raton, **2017**, S. 205–256.
- [131] M. Kröger, H. Schüle, *DE102016124555A1_text*, DE 102016124555 A1, **2016**.
- [132] P. Adametz, M. Kröger, H. Schüle, *Bodenbelag enthaltend thermoplastisches Elastomer sowie Verfahrn zu dessen Herstellung*, WO 002017108621 A1, **2016**.
- [133] BYK Additives & Instruments, *Technisches Datenblatt. Scona TSEB 2113 GB*, **2013**.
- [134] Sigma-Aldrich, "Poly(styrene-co-maleic anhydride), cumene terminated. Eigenschaften", zu finden unter

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/442402?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen: 12.11.2018.

[135] Sigma-Aldrich, *Product Specification. Poly(ethylene-co-acrylic acid)*.

[136] BYK Additives & Instruments, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Scona TSEB 2113 GB*, **2015**.

[137] DuPont, *Technisches Datenblatt. Fusabond E226*, **2008**.

[138] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Poly(styrene-co-maleic anhydride), cumene terminated*, **2012**.

[139] Sigma-Aldrich, *Product Specification. Poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene)*.

[140] A. M. Adur, *Upgrading Performance of Recycled Nylon*, Cincinnati, OH, **2013**.

[141] Von M. Leistner 2013 als Standardkonfiguration für den Extruder Process 11 der Firma Thermo Fisher erstellt.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Lisa Werne

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Lisa Werne